

BEITRÄGE ZUM DYNAMISCHEN VERHALTEN VON
ECHTREAKTOREN

Beim Wissenschaftlichen Rat
der Technischen Hochschule für Chemie
"Carl Schorlemmer" Launa-Merseburg

Fakultät für Technische Wissenschaften

zur Erlangung des Grades eines Doktors der Technischen
Wissenschaften

(Dr. Ing.)

von

Diplom-Ingenieur Zoltán Rozsónai

vorgelegte Dissertationsschrift

Merseburg, den 8. 6.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Teil I	
Die exakte Formulierung der allgemeinen Bilanzgleichungen	1
Definitionen	2
Das abgeschlossene System	4
Das geschlossene System	5
Das offene System	6
Teil II	
Thermodynamische Bilanzgleichungen eines offenen Systems	14
Stoffbilanz	15
Mengenbilanz	16
Die Impulsbilanzgleichung	18
Die Energiebilanzgleichung	21
Definition der Energie	22
Diskussion der Bilanzgleichungen	33
Die Zustandsgleichung	33
Die Diffusionsströme	34
Der Wärmestrom	35
Reibungsdruckkomponenten, Spannungstensor	37
Die chemische Reaktion	38
Die Bilanzgleichungen an Phasengrenzen	39
Teil III	
Die mathematischen Modelle von Rohrreaktoren	44
Das Strömungsrohr	45
Das zweidimensionale mathematische Modell	46
Randbedingungen	47
Eindimensionale Modelle - turbulente Strömung	54
Das eindimensionale Rohrreaktormodell	55
Das eindimensionale einfache Rohrreaktormodell	56
Rohrreaktor mit Pfropfenströmung	57

Das eindimensionale Pfropfenströmungs-Rohrreaktormodell	58
Das eindimensionale einfache Pfropfenströmungs-Rohrreaktormodell	59
Der adiabatische Rohrreaktor	60
Das eindimensionale einfache adiabatische Rohrreaktor-Modell	60
Das eindimensionale einfache adiabatische Pfropfenmodell	63
Der isotherme Rohrreaktor	63
Das eindimensionale isotherme Rohrreaktormodell	64
Das eindimensionale einfache isotherme Rohrreaktormodell	64
Festbettreaktor-Modelle	66
Das Zellenmodell	66
Zweiphasenmodelle	70
Das einfache Zweiphasen-Pfropfenströmungsmodell	71
Das adiabatische Zweiphasen -Modell	75

Teil IV

Die Bestimmung von Grenzzyklen in Rohrreaktoren	79
Grenzzyklen in Systemen mit konzentrierten Parametern	79
Existenzbedingungen, Ermittlungsverfahren von Grenzzyklen	83
Grenzzyklen in Systemen mit verteilten Parametern	87
Die Untersuchung eines Rohrreaktors auf die Existenz von Grenzzyklen	92
Literaturverzeichnis	108

Verzeichnis der Formelzeichen

c	Konzentration
c_k	Konzentration der k -ten Komponente
c_p	spezifische Wärme bei konstantem Druck
d	Rohrdurchmesser
df	differentielle Fläche
d_K	Katalysatorkorn-Durchmesser
d_M	Rohrmantelstärke
f_{ik}	Koeffizienten der Fourier-Reihe der Nichtlinearität
f_D	Funktion der Definitionsgleichung
f_{is}	konstanter Wert in der Fourier-Reihe der Nichtlinearität
g	Schwerkraftbeschleunigung
g_k	Massenanteil
g_{ik}	Koeffizienten der <u>Fourier-Reihe</u> der Nichtlinearität
g_z	axiale Komponente der Schwerkraftbeschleunigung
j	Massenstrom ; radiale Zellenkoordinate
k	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
k_{MK}	Wärmeübergangszahl zwischen Mantel und Kühlmittel
k_{RM}	Wärmeübergangszahl zwischen Mantel und Reaktorraum
k_s	Stoffübergangszahl
k_w	Wärmeübergangszahl
m	Masse
m_k	Massenkomponente
n	Molzahl
p_v	Impulsdichte
$p(t)$	periodische Lösung für den Grenzzzyklus
p_{ik}	Koeffizienten der periodischen Lösung $p(t)$
p	Impuls
q_{ik}	Koeffizienten der periodischen Lösung $p(t)$
\vec{r}	Ortsvektor
s	Zahl der Massenkomponten ; Laplace-Operator
t	Zeit
\vec{u}	Störungsvektor
v	Schwerpunktsgeschwindigkeit

v_k	mittlere Geschwindigkeit der k-ten Massenkomponeute
w_r	Reaktionsgeschwindigkeit
x	allgemeine Zustandsvariable; Ortskoordinate
y	Zustandsvariable
z	Ortskoordinate
Bo	Bodensteinzahl
D	Diffusionskoeffizient
D_{eff}	effektiver Diffusionskoeffizient
D_p	Druckdiffusionskoeffizient
D_T	Thermodiffusionskoeffizient
E	Energie; Aktivierungsenergie
F	Fläche
F_{vk}	Dichte der auf die k-te Komponente wirkenden äußeren Kräfte
G	Massenstrom
H	Enthalpie
\hat{H}	spezifische Enthalpie
\hat{H}_k	partielle spezifische Enthalpie
H_{vk}	partielle Dichte der Enthalpie
I_Q	Wärmestrom
I_Z	Strom der Zustandsgröße Z
J_i	Besselsche Funktion
K_{gk}	molare Schwerkraft
K_{ck}	auf die Molmenge wirkende äußere Kraft
L	Reaktorlänge
L_i	Arbeitskoeffizient
M	Diagonalmatrix der Molmassen
M_k	Molmasse der k-ten Massenkomponeute
N	Matrix der stöchiometrischen Koeffizienten
$N(T)$	Nichtlinearität
P	Druck
\bar{P}	Drucktensor
Pe	Pecletsche Zahl
Q	Wärme; Quelle
Q_v	Wärmeinhalt des Volumens V

R_o	Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizient bei $T = T_o$
R	allgemeine Gaskonstante
Re	Reynoldische Zahl
R_w	Strömungswiderstandsbeiwert
S	Quellenfunktion
T	Temperatur; Zeitperiode
T_K	Kühlmitteltemperatur
T_R	Temperatur des Reaktorraumes
T_W	Rohrwandtemperatur
U	innere Energie
V	Volumen
V	spezifisches Volumen
W	Arbeit
W_a	Arbeit der äußeren konservativen Kraftfelder
W_{diss}	innere und äußere irreversible Arbeit
W_l	innere reversible Arbeit
Z	Zustandsfunktion
\hat{Z}	spezifische Zustandsfunktion
Z'	molare Zustandsfunktion
Z_v	Dichte der Zustandsfunktion
\hat{Z}_k	partielle spezifische Zustandsfunktion
Z'_k	partielle molare Zustandsfunktion
Z_{vk}	partielle Dichte der Zustandsfunktion
α	Thermodiffusionsfaktor; relatives freies Volumen
B	Katalysatorfläche in der Volumeneinheit; Diffusionsthermo-
δ	Koeffizient der Leitung
$\delta(z)$	Diracsche Stoßfunktion
ε	verallgemeinerter Übergangskoeffizient; relatives Zwischenkornvolumen
ξ	Druckthermoeffizient
η	Viskositätskoeffizient
ϑ	differentielle Abweichung der Größe y
ϑ	Temperaturvariable
λ	Wärmeleitfähigkeit; Eigenwerte
ν	Stöchiometrische Zahl
ξ	Reaktionslaufzahl; differentielle Abweichung der Größe x
ρ	Dichte

ρ_k

Dichte der k-ten Komponente

G_k

Druckdiffusionsfaktor

τ

Spannungstensor

φ

Winkelkoordinate; Phasendifferenz

ω

spezifische Austauschfläche; Kreisfrequenz

Einleitung

Die vorliegende Arbeit ergab sich aus Arbeiten des Verfassers in einem VEB Kombinat, die ursprünglich für die Synthese eines optimalen Regelungssystems für einen Rohrreaktor für die Entalkylierung von Toluol vorgesehen waren.

Im Verlaufe der Arbeit stellte der Verfasser jedoch fest, daß in der Formulierung wichtiger grundlegender verfahrenstechnischer Aussagen und Gesetzmäßigkeiten Ungenauigkeiten und Widersprüche zu finden waren, die nach seiner Meinung einer Klärung bedurften. Aus betrieblichen Gründen mußten die Arbeiten am Entalkylierungsreaktor kurzfristig abgebrochen werden. Der Verfasser legt hiermit die Ergebnisse seiner theoretischen Überlegungen vor. Er bezweckt damit, einen Beitrag zur theoretischen Fundierung des Fachgebietes zu geben.

Die vorliegende Arbeit kann in vier Kapitel gegliedert werden. Das erste Kapitel ergab sich aus dem Bedürfnis nach einer wissenschaftlich sauberen Formulierung der in den Erhaltungssätzen (z.B. für Masse, Ladung, Energie, Impuls) ausgedrückten allgemeinen Gesetzmäßigkeiten. In der Literatur (z.B. /2/, /4/, /6/) finden sich unvollständige unrichtige Darlegungen durch die Verallgemeinerung der von Danköehler/5/ für die Wärme aufgestellten Bilanzgleichung.

Von mathematisch-physikalischen Überlegungen ausgehend wird eine allgemeine Bilanzgleichung abgeleitet, die mathematisch exakt formuliert ist und universell gültigen Charakter hat. Es wird gezeigt, daß der in der Literatur oft verwendete Term "Quelle" nicht exakt und eindeutig formuliert und in der Bilanzgleichung überflüssig ist. Die Aufführung des Übergangstromes in den Bilanzgleichungen ist ebenfalls unrichtig, da dieser Term eine Form des Leitstromes an Phasengrenzen darstellt und durch den Term des Leitstromes in den Bilanzgleichungen beinhaltet wird. Aus dem Ergebnis des ersten Kapitels - aus der allgemeinen Bilanzgleichung - werden in dem zweiten Kapitel die Bilanzgleichungen der Thermodynamik ausführlich abgeleitet. Dies bedeutet die praktische Anwendung der allgemeinen Bilanzgleichung durch die Aufstellung der Massen-, Mengen-, Impuls- und Energiebilanzen.

Diese Gleichungen beschreiben die instationären Zustandsänderungen des thermodynamischen Systems in der offenen Volumeneinheit.

Durch die Anwendung der allgemeinen Bilanzgleichung kann die Stoffbilanz aufgestellt werden, als Ergebnis erhält man die Kontinuitätsgleichung.

Wird die allgemeine Bilanzgleichung für die Energie verwendet, so gelangt man zu der theoretisch wichtigen Aussage, daß die Definition der Wärme für offene Systeme nicht notwendig ist, es genügt ihre Definition durch den I. Hauptsatz der Thermodynamik.

Der dritte Teil der Arbeit hat hauptsächlich systematisierenden und referierenden Charakter. Er enthält die Ergebnisse einer Studie der Literatur zur dynamischen Modellierung von Rohrreaktoren, wobei die Ergebnisse der ersten beiden Kapitel der Arbeit berücksichtigt werden. In der ausgewerteten Literatur ist das Problem einer mathematisch sauberen Formulierung der Randbedingungen mit gelöst worden.

Die Modellzusammenstellung in diesem Abschnitt geht auf ein Bedürfnis aus der Industrie nach einer möglichst umfassenden Information über die in der Literatur gebräuchlichen Reaktormodelle zurück.

Im Kapitel IV wird das Problem des Auftretens von Grenzzyklen in Rohrreaktoren untersucht. Für Systeme mit konzentrierten Parametern liegen grundlegende Untersuchungen von mehreren Autoren vor, während für Systeme mit verteilten Parametern bisher noch keine Untersuchungsmethoden bekannt sind. Der Verfasser erweitert in seiner Arbeit die Methode der harmonischen Analyse für die Ermittlung von Grenzzyklen in Systemen mit verteilten Parametern.

Die Ermittlung von Grenzzyklen in technischen Systemen hat aus regelungs- und steuerungstechnischen Gründen große praktische Bedeutung.

Die Methode der harmonischen Analyse wird zur Untersuchung der Existenz von Grenzzyklen mit ortsabhängiger und -unabhängiger Frequenz in einem einfachen adiabatischen Pfropfenströmungsreaktor und in einem einfachen adiabatischen Reaktor durchgeführt.

Teil I

Die exakte Formulierung der allgemeinen Bilanzgleichung

In dem folgenden Beitrag soll die allgemeine Bilanzgleichung der extensiven Zustandsgröße Z in einem kontinuierlichen System für den dynamischen Prozeßzustand aufgestellt werden. Die Zustandsgröße ist orts- und zeitabhängig und ist an die Substanz gebunden. Das System, das eigentlich die sich bewegende Materie ist, enthält im allgemeinen mehrere Stoffkomponenten und Phasen.

Bei der folgenden Untersuchung wird vorausgesetzt, daß in dem Volumen dV die Substanz isotrop und einphasig ist. Aus der Bedingung, daß das System kontinuierlich ist, folgt, daß die Zustandsgröße und ihre Zustandsvariablen durch stetige Funktionen der Zeit und des Ortes gegeben sind. Es wird gezeigt, daß die allgemeine Bilanzgleichung mathematisch exakt formuliert werden kann.

Es erweist sich als notwendig, grundlegende Begriffe und Größen, die im weiteren verwendet werden sollen, zu definieren und zusammenzufassen.

Definitionen, Zusammenhänge

Die Definition der Zustandsgröße :

Sie beschreibt eine makroskopische Eigenschaft einer abgegrenzten Substanzmenge. Die Zustandsgrößen sind physikalische Größen, die das Verhalten eines Systems makroskopisch beschreiben.

Die Definition der Zustandsfunktion :

Sie ist eine Zustandsgröße, die als eindeutige Funktion unabhängiger physikalischer Größen, der Zustandsvariablen (z.B. P , T , V , n), angegeben ist. Für die Zustandsfunktion existiert das vollständige Differential.

Die Zustandsfunktion, die mit Z bezeichnet wird, ist für ein thermodynamisches System :

$$Z = Z(T, L_1, n_k) \quad k = 1, 2, \dots, s \quad i = 1, 2, \dots \quad (1.01)$$

s ist die Zahl der Massenkomponten.

Sie stellt eine Potentialfunktion der Zustandsvariablen dar, auf Grund dessen kann man schreiben:

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{L_i, n_k} dT + \sum_{(i)} \left(\frac{\partial Z}{\partial L_i} \right)_{T, n_k} dL_i + \sum_{(k)} \left(\frac{\partial Z}{\partial n_k} \right)_{T, L_i, n_{i \neq k}} dn_k \quad (1.02)$$

wobei T die absolute Temperatur, L_i den Arbeitskoeffizienten und n_k die Molzahl der k -ten Komponente bedeutet. Es ist allgemein bekannt, daß die Zustandsfunktion eine linear-homogene Funktion in Bezug auf die Masse bzw. Massenkompontenten und Molzahlen ist. Es gilt für die homogene Zustandsfunktion ersten Grades,

$$Z = Z(T, L_1, n_1, n_2, \dots, n_s), \quad (1.03)$$

wobei s die Zahl der Stoffkomponenten ist:

$$Z(T, L_1, n_1, n_2, \dots, n_s) = \sum_{(k)} n_k \frac{\partial Z(T, L_1, n_1, n_2, \dots, n_s)}{\partial n_k} \quad (1.04)$$

Die Definition der extensiven Zustandsgrößen:

Sie sind physikalische Größen, die von der Stoffmenge des Systems d. h. dessen Masse bzw. Molzahl abhängig sind.

Die Definition der intensiven Zustandsgrößen:

Es handelt sich hierbei um physikalische Größen, die von der Stoffmenge des Systems unabhängig sind und für jeden Ortsvektor angegeben werden können.

Die Definition der Zustandsvariablen:

Sie sind die unabhängigen Variablen der Zustandsfunktion, die bei der Bildung ihres totalen Differentials verwendet werden.

Im Folgenden sollen grundlegende Identitäten und Zusammenhänge, die in den weiteren Ausführungen verwendet werden, zusammengestellt werden. Dazu ist zu bemerken, daß die unten definierten Größen, die die Division durch die Masse oder Molzahl enthalten, intensive Größen sind - sie können in jedem Raumpunkt angegeben werden. Die mit Index " k " gekennzeichneten Größen beziehen sich auf die k -te Stoffkomponente.

Die Masse: $m = \sum_{(k)} m_k = \sum_{(k)} M_k n_k \quad (1.05)$

wobei m_k die Masse der k-ten Komponente und M_k die Molmasse, n_k die Komponentenmolzahl bedeuten.

Die Molzahl:
$$n = \sum_{(k)} n_k \quad (1.06)$$

Dichte:
$$\rho = \frac{m}{V} = \sum_{(k)} \rho_k \quad \rho_k = \frac{m_k}{V} \quad (1.07)$$

Massenanteil:
$$g_k = \frac{m_k}{m} = \frac{\rho_k}{\rho} \quad (1.08)$$

Molanteil:
$$y_k = \frac{n_k}{n} \quad (1.09)$$

Konzentration:
$$c = \frac{n}{V} = \sum_{(k)} c_k \quad c_k = \frac{n_k}{V} \quad (1.10)$$

Die spezifische Größe der Zustandsfunktion:

$$\hat{z} = \frac{Z}{m} = \sum_{(k)} g_k \hat{z}_k \quad (1.11)$$

Die molare Größe der Zustandsfunktion:

$$z' = \frac{Z}{n} = \sum_{(k)} y_k z'_k \quad (1.12)$$

Die partielle spezifische Zustandsfunktion:

$$\hat{z}_k = \left(\frac{\partial Z}{\partial m_k} \right)_{T, L_1, m_j \neq k} \quad \text{bzw.} \quad \hat{z}_k = \left(\frac{\partial Z}{\partial m_k} \right)_{T, L_1, m_j \neq k} \quad (1.13)$$

Die partielle molare Zustandsfunktion:

$$z'_k = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_k} \right)_{T, L_1, n_j \neq k} \quad \text{bzw.} \quad z'_k = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_k} \right)_{T, L_1, n_j \neq k} \quad (1.14)$$

Die Dichte der Zustandsfunktion:

$$z_v = \frac{Z}{V} = \rho \hat{z} = c z' = \sum_{(k)} z_{vk} \quad (1.15)$$

wobei Z_{vk} , die partielle Dichte der Zustandsfunktion, sich aus (1.04) und (1.15) zu

$$Z_{vk} = \rho_k \hat{Z}_k = c_k Z_k' \quad (1.16)$$

ergibt. Die Gleichung (1.16) ist als Definitionsgleichung der partiellen Dichte aufzufassen.

Es soll nun in der allgemeinen Bilanzgleichung die Zustandsfunktion durch die allgemeinen Zustandsvariablen x_1, x_2, \dots, x_n gegeben werden:

$$Z = Z(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (1.17)$$

Hierbei beinhalten die allgemeinen Zustandsvariablen auch die Massenkomponenten m_1, m_2, \dots, m_s .

Die Dichtefunktion der Zustandsgröße Z_v ist die Summe der partiellen Dichtefunktionen der Zustandsgröße und kann nach (1.15) gebildet werden. Z_v sowie Z_{vk} sind von den gleichen Größen abhängig wie Z :

$$Z_{vk} = Z_{vk}(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (1.18)$$

Im Folgenden soll das System als abgeschlossen, geschlossen und schließlich als offen betrachtet werden.

1. Das abgeschlossene System

Ein System, das durch das Volumen dV abgegrenzt ist, wird als abgeschlossen bezeichnet, wenn zwischen ihm und der Umgebung keine Übertragung der Zustandsfunktion durch Stoffübertragung, d. h.

$$m = \text{konst.} \quad V = \text{konst.} \quad \text{bzw.} \quad \rho = \text{konst.} \quad (1.19)$$

oder durch andere physikalische Prozesse stattfindet. Da die Zustandsgröße weder aus dem System heraus noch in das System hinein gelangen kann, das System also total isoliert ist, gilt

$$dZ_v = 0. \quad (1.20)$$

Die erste Bedingung ist erfüllt, wenn sich das Volumen dV mit der Geschwindigkeit des Schwerpunktes \bar{v} bewegt. Findet kein Stoffaustausch statt, sind die Komponentengeschwindigkeiten der Schwerpunktesgeschwindigkeit gleich.

Für die zeitliche Änderung von Z_{vk} bei der Berücksichtigung dessen, daß diese nur durch die zeitabhängigen Zustandsvariablen

$x_i = x_i(t)$ entsteht, gilt:

$$\left(\frac{\partial Z_{vk}}{\partial t}\right)_{V,m} = \sum_{(i)} \left(\frac{\partial Z_{vk}}{\partial x_i}\right)_{V,m,x_j \neq i} \cdot \frac{dx_i}{dt} \quad (1.21)$$

Wenn über alle Komponenten die Gleichung (1.21) summiert wird, ergibt sich:

$$\left(\frac{\partial Z_v}{\partial t}\right)_{V,m} = \sum_{(k)} \sum_{(i)} \left(\frac{\partial Z_{vk}}{\partial x_i}\right)_{V,m,x_j \neq i} \cdot \frac{dx_i}{dt} = 0 \quad (1.22)$$

Die Gleichung (1.22) kann man als den Erhaltungssatz der Zustandsfunktion Z betrachten, wenn es für die Zustandsgröße überhaupt einen Erhaltungssatz gibt. Die Lösung der Gleichung (1.21) ist dann möglich, wenn Z_{vk} in (1.18) als Funktion bekannt ist.

2. Das geschlossene System

Ein System kann als geschlossen in dem Volumen dV bezeichnet werden, wenn die bei dem abgeschlossenen System gestellte Forderung (1.19) erfüllt ist - es gibt also keinen Stoffaustausch mit der Umgebung und keine mit dem Stoffaustausch verbundene Zustandsgrößenänderung - jedoch kann im Gegensatz zu dem abgeschlossenen System die Zustandsfunktion in Form von Wärme oder Arbeit die Volumengrenze übertreten und dadurch ihre Dichteänderung im System hervorrufen. Dadurch verlieren die Gleichungen (1.20) und (1.22) ihre Gültigkeit; es gilt weiterhin

$$dZ_v \neq 0 \quad (1.23)$$

Der vom Massenstrom unabhängige Zustandsgrößenstrom entsteht durch die Wirkung äußerer Kräfte. Diese Kräfte können ihren Ursprung in

der Verteilung der Zustandsvariablen haben. Andererseits entsteht auch eine Änderung der Dichte der Zustandsgröße dadurch, daß das geschlossene Volumen sich in einem auf die Zustandsgröße wirkenden Kraftfeld bewegt. Alle diese Zustandsgrößenänderungen müssen durch eine Definitionsgleichung angegeben werden. Die Definitionsgleichungen sind im allgemeinen Fundamentalgleichungen der Naturwissenschaften wie z. B. die Hauptsätze der Thermodynamik oder die Maxwell'schen Gleichungen der Elektrodynamik.

Bei geschlossenen Systemen ergibt sich mittels der Definitionsgleichung an Stelle der Gleichung (1.22):

$$\left(\frac{\partial Z_v}{\partial t}\right)_{v,m} = \sum_{(k)} \sum_{(1)} \left(\frac{\partial Z_{vk}}{\partial x_1}\right)_{v,m,x_{j \neq 1}} \cdot \frac{dx_1}{dt} = f_D(\bar{K}_j, \bar{v}, x_1) \quad (1.24)$$

Hierbei ist $f_D(\bar{K}_j, \bar{v}, x_1)$ eine Funktion der Außenkräfte \bar{K}_j , der Schwerpunktgeschwindigkeit \bar{v} und der Zustandsvariablen x_1 . Die rechte Seite von (1.24), f_D kann auch die Differentialquotienten der Variablen enthalten.

3. Das offene System

Der universale Fall für ein System ist der eines offenen Systems. In einem offenen System tritt sowohl eine Änderung der Zustandsgröße durch ihren eigenen masseunabhängigen Strom, wie dies bei dem geschlossenen System bereits erläutert wurde, als auch eine durch den Massestrom transportierte Zustandsgröße auf; es gibt einen konvektiven Strom der Zustandsgröße. Somit gelten weder die unter (1.19) noch die unter (1.20) stehenden Bedingungen. Es soll die Bilanzgleichung der Zustandsgröße in dem durch den \bar{r} Raumvektor bestimmten Volumen dV aufgestellt werden. Der Vektor $\bar{r}(x,y,z)$ gibt die Koordinaten des Schwerpunktes an. Wenn alle Zustandsvariablen im Raum unverändert bleiben, d.h. $x_1 = \text{konst.}$ ist, aber die Strömung der Masse weiter existiert, liegt in dem Volumen dV eine direkte zeitabhängige Dichteänderung der Zustandsgröße vor. Weiterhin besteht eine direkte Abhängigkeit der Zustandsgröße von dem Raumvektor $\bar{r}(t)$ infolge der Bewegung des Beobachters. Die Zustandsvariablen sind auch orts- und zeitabhängig. In Betracht

dieser Tatsachen kann die Zustandsfunktion in folgender Form aufgestellt werden:

$$Z_{vk} = Z_{vk}(x_1, x_2, \dots, x_n, \bar{r}, t) \quad k = 1, 2, \dots, s \quad (1.25)$$

$$\text{wobei } x_i = x_i(\bar{r}, t) \quad \text{und} \quad \bar{r} = \bar{r}(t) \quad \text{ist.} \quad (1.26)$$

Durch den $\bar{r}(t)$ Vektor ist die Bewegungsbahn des Beobachters gegeben. Die totale Änderung von Z_{vk} beträgt:

$$dZ_{vk} = (dZ_{vk})_{V,m} + (dZ_{vk})_{x_i} \quad (1.27)$$

Das erste Glied in (1.27) stellt die Änderung des geschlossenen Systems, das zweite Glied den konvektiven Strom dar.

Für die Änderungsgeschwindigkeit von Z_{vk} aus Gleichung (1.25) ergibt sich:

$$\frac{dZ_{vk}}{dt} = \sum_{(i)} \left(\frac{\partial Z_{vk}}{\partial x_i} \right)_{V,m,x_j \neq i} \cdot \left[\left(\frac{\partial x_i}{\partial \bar{r}} \right) \frac{d\bar{r}}{dt} + \frac{dx_i}{dt} \right] + \left(\frac{\partial Z_{vk}}{\partial \bar{r}} \right)_{x_i} \frac{d\bar{r}}{dt} + \left(\frac{\partial Z_{vk}}{\partial t} \right)_{x_i} \quad (1.28)$$

Die Gleichung (1.28) mit $\frac{\partial}{\partial \bar{r}} = \text{grad}$ und $\frac{d\bar{r}}{dt} = \bar{v}^*$ (wobei \bar{v}^* die Geschwindigkeit des Beobachters bedeutet) hat folgende Form:

$$\frac{dZ_{vk}}{dt} = \sum_{(i)} \left(\frac{\partial Z_{vk}}{\partial x_i} \right)_{V,m,x_j \neq i} \cdot \left[\frac{dx_i}{dt} + \bar{v}^* \text{grad } x_i \right] + \bar{v}^* \text{grad } Z_{vk} + \left(\frac{\partial Z_{vk}}{\partial t} \right)_{x_i} \quad (1.29)$$

Wenn die Beobachtung von einem raumfesten Punkt aus erfolgt, d.h.

$\bar{r} = \text{konst.}$ und $\frac{d\bar{r}}{dt} = \bar{v}^* = 0$, ergibt sich:

$$\left(\frac{\partial Z_{vk}}{\partial t} \right)_{\bar{r}} = \sum_{(i)} \left(\frac{\partial Z_{vk}}{\partial x_i} \right)_{V,m,x_j \neq i} \cdot \frac{dx_i}{dt} + \left(\frac{\partial Z_{vk}}{\partial t} \right)_{x_i} \quad (1.30)$$

Die Bedeutung des ersten Termes ist die gleiche wie bei dem geschlossenen System. Die Aufstellung bzw. die Lösung der Bilanzgleichung (1.30) ist nur dann möglich, wenn die Definitionsgleichung

(1.24) bzw. die Funktion (1.16) bekannt ist.

Die Bedeutung des zweiten Gliedes in Gleichung (1.30) ist wie folgt zu erklären:

$$\left(\frac{\partial z_{vk}}{\partial t} \right)_{x_i} = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta V} \left(\frac{\partial z_k}{\partial t} \right)_{x_i} \quad (1.31)$$

Da das Volumen zeitunabhängig ist, ist die Division durch das Volumen mit der Operation die Bildung des Differentialquotienten nach der Zeit vertauschbar. Das Volumen ΔV ändert seinen Ort nicht, die Zustandsvariablen bleiben ebenfalls unverändert. Infolge der Strömung der Masse ändert sich die Dichte der Zustandsgröße. Die Änderung der durch den k -ten Massenkomponten transportierten Zustandsgröße beträgt:

$$dz_k = - \oint_{(F)} z_{vk} \cdot d\vec{s}_k \cdot d\vec{f},$$

wobei $d\vec{f}$ den differentiellen Flächenvektor und $d\vec{s}$ den differentiellen Weg bedeuten. Das Integral von z_{vk} ist auf der Fläche F des Volumens ΔV zu berechnen. Da das Integral nach der Fläche und die Ableitung nach der Zeit wiederum vertauschbar ist und nur die Bewegung von der Zeit abhängt, ergibt sich mit der Komponenten-

$$\vec{v}_k = d\vec{s}_k / dt :$$

$$\left(\frac{\partial z_k}{\partial t} \right)_{x_i} = - \oint_{(F)} (z_{vk} \vec{v}_k) d\vec{f}$$

Damit erhält man gemäß der Definition der Divergenz

$$\text{div } \vec{Y}(x,y,z) = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta V} \oint_{(F)} \vec{Y}(x,y,z) d\vec{f}$$

das folgende Ergebnis für Gleichung (1.31):

$$\left(\frac{\partial z_{vk}}{\partial t} \right)_{x_i} = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta V} \oint_{(F)} (z_{vk} \vec{v}_k) d\vec{f} = - \text{div } (z_{vk} \vec{v}_k) \quad (1.32)$$

Somit lautet die Bilanzgleichung (1.30), die die allgemeinste Form für eine Stoffkomponente darstellt, folgendermaßen:

$$\left(\frac{\partial z_{vk}}{\partial t} \right)_{\bar{r}} = - \operatorname{div} (\bar{v}_k z_{vk}) + \sum_{(i)} \left(\frac{\partial z_{vk}}{\partial x_i} \right) \cdot \frac{dx_i}{dt} \quad (1.33)$$

Wenn die Bilanzgleichung der Zustandsgröße für die ganze Masse des Volumen dV aufgestellt werden soll, läßt sich ihre Dichte mittels (1.15) wie folgt aufschreiben:

$$\left(\frac{\partial z_v}{\partial t} \right)_{\bar{r}} = - \operatorname{div} \sum_{(k)} (\bar{v}_k z_{vk}) + \sum_{(k)} \sum_{(i)} \left(\frac{\partial z_{vk}}{\partial x_i} \right) \cdot \frac{dx_i}{dt} \quad (1.34)$$

In die Gleichung (1.34) soll die Bezugsgeschwindigkeit, die der Schwerpunktesgeschwindigkeit entspricht,

$$\bar{v} = \sum_{(k)} g_k \bar{v}_k$$

eingeführt werden:

$$\left(\frac{\partial z_v}{\partial t} \right)_{\bar{r}} = - \operatorname{div} (\bar{v} z_v) - \operatorname{div} \sum_{(k)} (\bar{v}_k - \bar{v}) z_{vk} + \sum_{(k)} \sum_{(i)} \left(\frac{\partial z_{vk}}{\partial x_i} \right) \cdot \frac{dx_i}{dt} \quad (1.35)$$

Es wird aus (1.15) und (1.16) $z_v = g \hat{z}$ und $z_{vk} = g_k \hat{z}_k$ in (1.35) eingesetzt. Weiterhin verwendet man die Kontinuitätsgleichung

$$\left(\frac{\partial g}{\partial t} \right)_{\bar{r}} = - \operatorname{div} (\bar{v} g), \text{ die sich aus (1.35) mit dem Einsetzen von}$$

$z_v = g \hat{z}$ ergibt. Damit erhält man aus (1.35):

$$\left(\frac{\partial \hat{z}}{\partial t} \right)_{\bar{r}} = - \bar{v} g \operatorname{grad} \hat{z} - \sum_{(k)} \operatorname{div} \bar{v}_k \hat{z}_k + g \sum_{(i)} \left(\frac{\partial \hat{z}}{\partial x_i} \right) \cdot \frac{dx_i}{dt} \quad (1.36)$$

wobei

$$I_{Zk} = \rho_k \dot{Z}_k (\bar{v}_k - \bar{v}) \quad (1.37)$$

den Strom der Zustandsgröße bedeutet, der durch die Komponenten-diffusion entsteht.

Die Gleichungen (1.34) bis (1.36) stellen die allgemeinste Form der Bilanzgleichung an festen Ort des Raumes dar und werden als allgemeine Bilanzgleichung bezeichnet.

Weiterhin soll die Bedeutung der Gleichungen (1.27) und (1.30) näher erläutert werden. Im Folgenden wird es sichtbar, daß der Unterschied zwischen dem geschlossenen und offenen System in einem Glied erscheint. Von den "n" Zustandsvariablen x_1, x_2, \dots, x_n ist "s" die Zahl der Massenkomponten. Für die "s" Komponenten gilt nach Gleichung (1.5) $m = \sum_{(k)} m_k$. Wenn die gesamte Masse

m auch als Zustandsvariable verwendet wird, sind nur "s-1" Komponenten unabhängig. Bei $m = \text{konst.}$ ist die chemische Reaktion für die Änderung der Komponentenmassen verantwortlich. Wenn die Zahl der Reaktionen "r" ist, ergibt sich

$$dm_k = \sum_{(q)} \nu_{kq} d\xi_q, \quad \text{wobei } \xi \text{ die Reaktionslaufzahl ist und}$$

$$q = 1, 2, \dots, r.$$

Für die Dichte der Zustandsgröße

$Z_v = Z_v(x_1, x_2, \dots, x_{n-s}, m_1, m_2, \dots, m_{s-1}, m)$ lautet das totale Differential:

$$dZ_v = \sum_{j=1}^{n-s} \left(\frac{\partial Z_v}{\partial x_j} \right)_{v, m, x_k, x_{1 \neq j}} \cdot dx_j + \sum_{k=1}^{s-1} \left(\frac{\partial Z_v}{\partial m_k} \right)_{v, m, x_j, m_{1 \neq k}} \cdot dm_k + \left(\frac{\partial Z_v}{\partial m} \right)_{x_j, \xi_q} dm \quad (1.38)$$

Für das geschlossene System gilt $m = \text{konst.}$ und somit nach den Gleichungen (1.24), (1.27) und (1.38) ergibt sich:

$$\left(\frac{\partial Z_v}{\partial t} \right)_{v, m} = \sum_{j=1}^{n-s} \left(\frac{\partial Z_v}{\partial x_j} \right)_{m, m_k, x_{1 \neq j}} \cdot \frac{dx_j}{dt} + \sum_{k=1}^{s-1} \left(\frac{\partial Z_v}{\partial m_k} \right)_{m, x_j, m_{1 \neq k}} \cdot \frac{dm_k}{dt} + r_D(\bar{K}, \bar{v}, x_j) \quad (1.39)$$

Beim offenen System erhält man aus den Gleichungen (1.27), (1.30) und (1.38):

$$\left(\frac{\partial z_v}{\partial t}\right)_{x_j, \xi_q} = \left(\frac{\partial z_v}{\partial m}\right)_{x_j, \xi_q} \cdot \frac{dm}{dt} \quad \text{bzw.} \quad \left(\frac{\partial z_v}{\partial t}\right)_{x_j, \xi_q} = \left(\frac{\partial z_v}{\partial m}\right)_{x_j, \xi_q} \cdot \frac{dm}{dt} \quad (1.40)$$

Hieraus ist klar zu sehen, daß das zweite Glied in den Gleichungen (1.27) und (1.30) nur von der Änderung der Masse abhängt. Weiterhin kann man die Bilanzgleichung des offenen Systems aus dem geschlossenen System durch die Erweiterung der Bilanzgleichung (1.39) mit dem Glied (1.40) erhalten.

Es kann die berechnete Frage gestellt werden, inwieweit die allgemeine Bilanzgleichung von den bisher bekannten Formen abweicht. In der Literatur sind folgende Gleichungen /1,2,3/ bekannt:

$$\left(\frac{\partial z_v}{\partial t}\right)_{\vec{r}} = - \operatorname{div} \vec{I}_Z + Q(Z) \quad \text{und} \quad (1.41)$$

$$\left(\frac{\partial z_v}{\partial t}\right)_{\vec{r}} = - \operatorname{div} (z_v \vec{v}) + \operatorname{div} (\delta \operatorname{grad} z_v) - \omega \varepsilon \Delta z_v - Q \quad (1.42)$$

wobei die Quelle Q , der erste Term die aus dem konvektiven Strom, der zweite Term in Gleichung (1.42) die aus dem Leitungsstrom entstandene Änderung bedeuten und der dritte Term den Übergangstrom darstellt. Diese Gleichungen sind auf Grund technischer Überlegungen, empirischer Ergebnisse aufgestellt worden. In Worten lautet die Gleichung (1.42):

$$\begin{aligned} \text{Lokale Änderung} &= \text{Änderung des konvektiven Stromes} + \text{Änderung des Leitungsstromes} + \\ &+ \text{Änderung durch den Übergangstrom} + \text{Quelle} \end{aligned} \quad (1.43)$$

Ein Vergleich von (1.41) mit (1.36) zeigt, daß die Quelle mit der Summe der im geschlossenen System entstandenen Änderung und des Beitrages des Diffusionstermes gleich ist. Mit der Kontinuitäts-

gleichung und der substantiellen Differentiation erhält man aus (1.41):

$$Q(Z) = \frac{dZ_v}{dt} + Z_v \operatorname{div} \bar{v} + \sum_{(k)} \operatorname{div} \bar{I}_{Zk} \quad (1.44)$$

bzw.

$$Q(Z) = \frac{dZ}{dt} + \sum_{(k)} \operatorname{div} \bar{I}_{Zk}$$

Hieran sieht man, daß sich die Quelle aus dem sich mit der Schwerpunktgeschwindigkeit bewegenden System ableiten läßt.

Die Gleichungen (1.41) und (1.42) scheinen einfach und leicht verständlich zu sein, sie interpretieren übersichtlich das physikalische Bild eines Systems im Falle der Strömung. Doch sind sie in der Praxis für Berechnungen in der gegebenen Form nicht geeignet. Keine von den beiden Gleichungen gibt eine Vorschrift für die Bestimmung der Quelle.

Die Definition der Quelle [2/

$$Q = - \frac{d(\bar{I}_Z F)}{dV} \quad (1.45)$$

gibt auch keinen Aufschluß über ihre Bestimmung. Sie ist, wie es aus (1.45) einfach abgeleitet werden kann,

$$Q = - \operatorname{div} \bar{I}_Z,$$

der konvektiven Stromänderung gleich.

Es kann festgestellt werden, daß der Begriff der Quelle in den Bilanzgleichungen für die mathematisch nicht definierten Terme verwendet wird. Es gibt Fälle, bei denen nach Gleichung (1.42) eine Quelle aus der physikalischen Vorstellung verhältnismäßig einfach feststellbar ist, z. B. in der Komponentenbilanzgleichung oder im einfacheren Fall in der Wärmebilanzgleichung. Aber in den meisten Fällen muß eine eingehende thermodynamische Untersuchung vorgenommen werden, die in den meisten Fällen eine komplizierte Aufgabe

bedeutet. Es kann weiterhin bewiesen werden, daß der in der Gleichung (1.42) und (1.43) aufgeführte Term des Übergangstromes theoretisch in dem Term des Leitungsstromes enthalten ist. Der Übergangstrom ist eine Art des Leitungsstromes, der zwischen heterogenen Phasen auftritt.

Eine auf Grund (1.43) aufgestellte Bilanzgleichung der Zustandsfunktion Z kann nur von Fall zu Fall durch Meßergebnisse kontrolliert werden. Ein Vergleich von (1.41) und (1.42) mit der streng mathematisch formulierten allgemeinen Bilanzgleichung (1.34 - 1.35) zeigt, daß die letztere wesentliche Vorteile hat. Sie ist allgemein gültig. Sie ist sowohl für die Masse als auch für die Massenkomponten, für verschiedene Formen der Energie (z.B. thermodynamische, elektromagnetische usw.) anwendbar.

Wenn die Bilanzgleichung für das geschlossene System bekannt ist, ergibt sich durch (1.36) auch die Bilanzgleichung des offenen Systems. Die speziellen Bilanzgleichungen für die einzelnen Zustandsfunktionen können aus der exakten allgemeinen Bilanzgleichung abgeleitet werden. Sie stellen demzufolge auch theoretisch exakte, eindeutige Ergebnisse dar. Die Gleichungen beinhalten keinen mathematisch-physikalisch unbestimmten Term.

Ein weiterer Vorteil zeigt sich darin, daß die neu formulierte allgemeine Bilanzgleichung auch die mathematisch-theoretisch exakte Behandlung von heterogenen und örtlich nicht stetigen Systemen ermöglicht.

Teil II

Thermodynamische Bilanzgleichungen eines offenen Systems

In den folgenden Ausführungen werden mit Hilfe der in Teil I erhaltenen allgemeinen Bilanzgleichung (1.34) die in der Thermodynamik im allgemeinen angewendeten Massen-, Komponenten-, Impuls-, und Energiebilanzen abgeleitet.

In der Fachliteratur werden diese Gleichungen in mehreren Quellen zusammengefaßt/2,4,6,9,10/. Sie wurden auf Grund (1.42) bzw. (1.43) abgeleitet und, wie es bereits in Teil I erwähnt wurde, liefern im Falle der Mengen- und Impulsbilanz exakt gültige Ergebnisse, aber nicht für die Energie- und Stoffbilanz.

Da die in Teil I abgeleitete theoretisch exakte allgemeine Bilanzgleichung mathematisch vollständig formuliert ist, werden auch die erhaltenen Bilanzgleichungen keine mathematisch nichtdefinierten Terme enthalten. Bei der Ableitung können nur makroskopische Effekte betrachtet werden. Es wird im weiteren vorausgesetzt, daß keine Elektrisierung, Magnetisierung vorhanden ist. Demgegenüber werden chemische Reaktionen zugelassen. Sie ermöglichen gemeinsam den Aufbau des dynamischen mathematischen Modelles für das Volumen dV bzw. für das Elementarvolumen. Durch sie können weiterhin auch größere Prozeßeinheiten mathematisch modelliert werden. Besonders bei der Untersuchung des dynamischen Verhaltens von Strömungsvorgängen sind sie unerlässlich.

Stoffbilanz

Es soll im folgenden eine Bilanzgleichung für die Gesamtmasse des Volumenelementes aufgestellt werden. Das System wird als ein offenes betrachtet. Ausgehend von der allgemeinen Bilanzgleichung (1.36) erhält man durch Einsetzen von

$$Z_V = \rho \hat{Z}$$

die Gleichung :

$$\left(\frac{\partial (\rho \hat{Z})}{\partial t} \right)_F = - \operatorname{div}(\bar{v} \rho \hat{Z}) - \operatorname{div} \sum_{(k)} (\bar{v}_k - \bar{v}) \rho_k \hat{Z}_k + \sum_{(i)} \left(\frac{\partial (\rho \hat{Z})}{\partial x_1} \right) \frac{dx_1}{dt} \quad (2.01)$$

m, V

Es müssen die Größen \hat{Z}_k und \hat{Z} bestimmt werden. Mit $Z = m$ ergibt sich aus (1.11) und (1.15) :

$$Z_V = \rho \quad \hat{Z} = 1 \quad \hat{Z}_k = 1 \quad (2.02)$$

Wenn (2.02) in die Gleichung (2.01) eingesetzt wird, erhält man:

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial t} \right)_F = - \operatorname{div}(\bar{v} \rho) - \operatorname{div} \sum_{(k)} (\bar{v}_k - \bar{v}) \rho_k + \sum_{(1)} \left(\frac{\partial \rho}{\partial x_1} \right) \frac{dx_1}{dt} \quad (2.03)$$

m, V

Es wird die Definition der Dichte $\rho = m/V$ benutzt, wobei $x_1 = m$, $x_2 = V$ sind. Weiterhin wird der Zusammenhang

$$\bar{v} \rho = \sum_{(k)} \bar{v}_k \rho_k \quad (2.04)$$

verwendet.

Wenn das System geschlossen ist, sind $m = \text{konst.}$ und $V = \text{konst.}$ und auch $\rho = \text{konst.}$, daraus folgt, daß

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial x_1} \right)_{m, V} \cdot \frac{dx_1}{dt} = 0$$

Damit und durch Verwendung von (2.04) ergibt sich aus der Gleichung (2.03)

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial t} \right)_{\vec{r}} = - \operatorname{div} (\vec{v} \rho) \quad (2.05)$$

Diese Gleichung ist die wohlbekannte Kontinuitätsgleichung. Hieraus folgt, daß die Aufstellung einer weiteren Bilanzgleichung der Masse nach (1.42) nicht berechtigt ist. Die Kontinuitätsgleichung (2.05) stellt die lokale Bilanz der Masse in dem durch \vec{r} bezeichneten Raumpunkt dar. Mit der substantiellen Differentiation erhält man die Stoffbilanz für das mit der Geschwindigkeit \vec{v} sich bewegende Volumen:

$$\frac{d\rho}{dt} = -\rho \operatorname{div} \vec{v}$$

Mengenbilanz

Die Aufstellung einer Bilanzgleichung für die Stoffkomponenten wird auf Grund der allgemeinen Bilanzgleichung (2.01) durchgeführt. Vorerst werden die in der Gleichung vorkommenden Größen für die k-te Komponente $Z = m_k$ bestimmt. Mit (1.10), (1.11) und (1.15) ergibt sich:

$$Z_v = \rho_k \quad \dot{Z} = \dot{\rho}_k \quad \dot{Z}_k = 1 \quad (2.06)$$

Durch das Einsetzen von (2.06) in (1.35) erhält man:

$$\left(\frac{\partial \rho_k}{\partial t} \right)_{\vec{r}} = - \operatorname{div} (\vec{v} \rho_k) - \operatorname{div} (\vec{v}_k - \vec{v}) \rho_k + \sum_{(1)} \left(\frac{\partial \rho_k}{\partial x_i} \right)_{m,V} \cdot \frac{dx_i}{dt} \quad (2.07)$$

Der letzte Term in (2.07) läßt sich mit $x_1 = m_k$ und $x_2 = V = \text{konst.}$ bestimmen. Damit ergibt sich aus (2.07) für das Einheitsvolumen

$$\sum_{(1)} \left(\frac{\partial \rho_k}{\partial x_i} \right)_{m,V} \frac{dx_i}{dt} = \left(\frac{\partial \rho_k}{\partial m_k} \right)_{m,V} \frac{dm_k}{dt} = \frac{dm_k}{dt} \quad (2.08)$$

Für ein geschlossenes Volumen ist eine Massenkomponentenänderung nur durch chemische Reaktionen möglich. Wenn r die Zahl der chemischen Reaktionen bedeutet, an denen die Stoffkomponente Anteil hat, kann (2.08) folgendermaßen geschrieben werden:

$$\frac{dm_k}{dt} = M_k \sum_{(r)} \nu_{kr} w_r \quad (2.09)$$

Hierbei ist M_k die Molmasse, ν_{kr} der stöchiometrische Koeffizient und w_r die auf die Volumeneinheit bezogene Reaktionsgeschwindigkeit. Die stöchiometrischen Koeffizienten der Ausgangsstoffe werden negative, die der Endprodukte positive Werte haben. Substituiert man (2.09) in (2.07), dann ergibt sich mit (2.11) die endgültige Form der Mengenbilanz:

$$\left(\frac{\partial \rho_k}{\partial t} \right)_{\vec{r}} = - \operatorname{div}(\vec{v} \rho_k) - \operatorname{div} \vec{I}_{\rho k} + M_k \sum_{(r)} \nu_{kr} w_r \quad (2.10)$$

Die Summation nach k in (2.07) entfällt, da es sich hier nur um die k -te Komponente handelt. Der Ausdruck

$$\vec{I}_{\rho k} = (\vec{v}_k - \vec{v}) \rho_k \quad (2.11)$$

entspricht dem Diffusionsstrom. Für Systeme mit chemischen Prozessen ist es günstiger, wenn die Komponentenmengen in Molzahl angegeben werden. Damit lautet die Gleichung (2.10)

$$\left(\frac{\partial c_k}{\partial t} \right)_{\vec{r}} = - \operatorname{div}(\vec{v} c_k) - \operatorname{div} \vec{I}_{ck} + \sum_{(r)} \nu_{kr} w_r, \quad (2.12)$$

wobei

$$\vec{I}_{ck} = (\vec{v}_k - \vec{v}) c_k \quad \text{ist.}$$

Eine häufig verwendete weitere Form der Bilanzgleichung kann mit dem Massenanteil g_k abgeleitet werden:

$$\left(\frac{\partial (\rho g_k)}{\partial t} \right)_{\vec{r}} = - \operatorname{div}(\vec{v} \rho g_k) - \operatorname{div} \vec{I}_{\rho g k} + M_k \sum_{(r)} \nu_{kr} w_r \quad (2.13)$$

Hieraus erhält man unter Benutzung der Kontinuitätsgleichung (2.05)

$$\rho \left(\frac{\partial \varphi_k}{\partial t} \right)_{\vec{r}} = -\rho \vec{v} \text{ grad } \varphi_k - \text{div } \vec{I}_{\rho k} + M_k \sum_{(r)} \nu_{kr} w_r \quad (2.14)$$

Bis jetzt wurde die Bilanzgleichung an der durch den Ortsvektor \vec{r} bestimmten Stelle des Raumes aufgestellt. Für das sich mit der Geschwindigkeit $\vec{v} = d\vec{r}/dt$ bewegende Volumen wird die Bilanzgleichung durch die Anwendung der substantiellen Differentiation der Funktion φ_k

$$\frac{d\varphi_k}{dt} = \vec{v} \text{ grad } \varphi_k + \frac{\partial \varphi_k}{\partial t} \quad (2.15)$$

abgeleitet.

Setzt man (2.15) in (2.10) ein, so ergibt sich:

$$\frac{d\varphi_k}{dt} = -\varphi_k \text{ div } \vec{v} - \text{div } \vec{I}_{\rho k} + M_k \sum_{(r)} \nu_{kr} w_r \quad (2.16)$$

Die Impulsbilanzgleichung

In Systemen, in denen sich die Materie, d. h. die Masse und ihre Stoffkomponenten, bewegt und makroskopische Geschwindigkeiten nach der Zeit und dem Ort durch äußere Kräfte, innere Reibung, chemische Reaktionen usw. ändern, in Systemen, wo die Strömung bei der Beschreibung des Systems eine bedeutende Rolle spielt, wird auch die Impulsbilanzgleichung für die mathematische Modellierung benötigt. Besonders dort, wo eine gegenseitige Wirkung zwischen der Strömung und der Stoffumwandlung besteht, ist sie von Bedeutung. Die Aufstellung der Bilanzgleichung des Impulses erfolgt mit Hilfe der allgemeinen Bilanzgleichung (1.35) durch Substitution der Impulsdichte

$$\vec{p}_{vk} = \rho_k \vec{v}_k \quad (2.17)$$

Wenn die Impulsdichte für die gesamte Masse bestimmt wird, ergibt sich

$$\vec{p}_v = \sum_{(k)} \vec{p}_{vk} = \rho \vec{v} \quad \text{und} \quad \sum_{(k)} (\vec{v}_k - \vec{v}) \vec{p}_{vk} = 0 \quad (2.18)$$

Die Zustandsgröße ist im Falle des Impulses eine Vektorfunktion.

Aus (1.31) kann abgeleitet werden:

$$\left(\frac{\partial \bar{z}_v}{\partial t} \right)_{r, x_i} = -\bar{v} \operatorname{div} \bar{z}_v - \bar{z}_v \operatorname{grad} \bar{v} = -\operatorname{Div} (\rho \bar{v} \circ \bar{v}), \quad (2.19)$$

$$\text{wobei } \operatorname{grad} \bar{v} = T \frac{d\bar{v}}{dr} \text{ der Derivatensor von } \bar{v} \text{ ist.} \quad (2.20)$$

$\operatorname{Div} (\rho \bar{v} \circ \bar{v})$ ist die Divergenz des Tensors bzw. des diadischen Produktes von $\rho \bar{v} \circ \bar{v}$. Unter der Benutzung von (2.17), (2.18) und (2.19) ergibt sich aus Gleichung (1.33) und (1.35):

$$\left(\frac{\partial \bar{p}_v}{\partial t} \right)_r = -\operatorname{Div} (\bar{p}_v \circ \bar{v}) + \sum_{(k)} \sum_{(i)} \left(\frac{\partial \bar{p}_{vk}}{\partial x_i} \right)_{m,v} \frac{dx_i}{dt} \quad (2.21)$$

Für das geschlossene Volumen dV gilt der Erhaltungssatz (1.22). Das geschlossene Volumen wird in (2.21) mit dem Newtonschen Impulssatz der Definitionsgleichung (1.24) entsprechend beschrieben:

$$\sum_{(k)} \sum_{(i)} \left(\frac{\partial \bar{p}_{vk}}{\partial x_i} \right)_{m,v} \cdot \frac{dx_i}{dt} = \left(\frac{\partial \bar{p}_v}{\partial t} \right)_{m,v,r} = \sum_{(k)} \bar{F}_{vk} - \operatorname{Div} (\bar{P}) \quad (2.22)$$

wobei \bar{F}_{vk} die Dichte der auf die k -te Komponente wirkenden äußeren Kräfte, \bar{P} der Drucktensor sind. Der Drucktensor \bar{P} enthält die statische Druckmatrix $P\bar{E}$ und den Spannungstensor $\bar{\tau}$:

$$\bar{P} = \bar{\tau} + P\bar{E} = \begin{pmatrix} P + \tau_{11} & \tau_{12} & \tau_{13} \\ \tau_{21} & P + \tau_{22} & \tau_{23} \\ \tau_{31} & \tau_{32} & P + \tau_{33} \end{pmatrix},$$

wobei τ_{ij} die Spannungskomponenten oder Reibungsdrücke bedeuten.

Aus den Gleichungen (2.22) und (2.21) erhält man:

$$\left(\frac{\partial \bar{p}_v}{\partial t} \right)_{\bar{r}, x_1} = - \text{Div} (\bar{p}_v \otimes \bar{v}) + \sum_{(k)} \bar{F}_{vk} - \text{Div} \bar{P} \quad (2.23)$$

Die erhaltene Gleichung (2.23) stellt die allgemeinste Form der Impulsbilanz dar. Für die weitere Anwendung kann die Gleichung vereinfacht werden. Mit (2.17) und (2.19) ergibt sich aus der Gleichung:

$$\left(\frac{\partial (\rho \bar{v})}{\partial t} \right)_x = - \bar{v} \text{div} (\rho \bar{v}) - (\rho \bar{v} \text{grad}) \bar{v} + \sum_{(k)} \bar{F}_{vk} - \text{Div} \bar{P} \quad (2.24)$$

Mit Hilfe der Kontinuitätsgleichung (2.05) erhält man:

$$\rho \frac{\partial \bar{v}}{\partial t} = - (\rho \bar{v} \text{grad}) \bar{v} + \sum_{(k)} \bar{F}_{vk} - \text{Div} \bar{P} \quad (2.25)$$

Wenn der substantielle Differentialquotient von \bar{v} gebildet wird, ergibt sich:

$$\left(\frac{\partial \bar{v}}{\partial t} \right)_{\bar{r}} = \frac{d\bar{v}}{dt} = (\text{grad} \bar{v}) \bar{v}$$

Damit folgt aus (2.25):

$$\rho \frac{d\bar{v}}{dt} = \sum_{(k)} \bar{F}_{vk} - \text{Div} \bar{P} \quad (2.26)$$

Wenn die auf eine Teilmenge wirkende Kraft mit \bar{K}_{ck} bezeichnet wird, so sieht der Impulssatz folgendermaßen aus:

$$\rho \frac{d\bar{v}}{dt} = \sum_{(k)} c_k \bar{K}_{ck} - \text{Div} \bar{P} \quad (2.27)$$

Ferner kann aus dem Impulssatz eine Form der Bilanzgleichung abgeleitet werden, in der die Änderung der kinetischen Energie verwendet wird. Multipliziert man die Gleichung (2.27) mit \bar{v} und

verwendet die nachfolgenden Zusammenhänge:

$$\rho \bar{v} \frac{d\bar{v}}{dt} = \frac{\rho}{2} \cdot \frac{d(\bar{v}^2)}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{\rho}{2} \bar{v}^2 \right) = \frac{\bar{v}^2}{2} \cdot \frac{d\rho}{dt},$$

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\rho}{2} \bar{v}^2 \right) = \bar{v} \operatorname{grad} \left(\frac{\rho}{2} \bar{v}^2 \right) + \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\rho}{2} \bar{v}^2 \right),$$

$$\frac{d\rho}{dt} = \bar{v} \operatorname{grad} \rho + \frac{\partial \rho}{\partial t} = -\rho \operatorname{div} \bar{v} \quad \text{und}$$

$$\operatorname{div} \left(\frac{\rho}{2} \bar{v}^2 \bar{v} \right) = \bar{v} \operatorname{grad} \left(\frac{\rho}{2} \bar{v}^2 \right) + \rho \frac{\bar{v}^2}{2} \operatorname{div} \bar{v},$$

so lautet die Impulsbilanz:

$$\rho \bar{v} \frac{d\bar{v}}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\rho}{2} \bar{v}^2 \right) + \operatorname{div} \left(\frac{\rho}{2} \bar{v} \bar{v}^2 \right) = \bar{v} \left(\sum_{(k)} c_k \bar{K}_{ck} - \operatorname{Div} \bar{P} \right). \quad (2.28)$$

Wenn in der Substanz die innere Reibung vernachlässigt werden kann, d. h. $\tau_{ij} \rightarrow 0$, erhält man mit dem statischen Druck P :

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\rho}{2} \bar{v}^2 \right) + \operatorname{div} \left(\frac{\rho}{2} \bar{v} \bar{v}^2 \right) = \bar{v} \left(\sum_{(k)} c_k \bar{K}_{ck} - \operatorname{grad} P \right). \quad (2.29)$$

Die Energiebilanzgleichung

Die Energiebilanzgleichung wird bei allen Zustandsänderungen eine der Gleichungen sein, die bei der Beschreibung des mathematischen Modelles eines Systems unbedingt erscheint. Andere Bilanzgleichungen können öfters fehlen, aber es gibt in der Praxis kaum einen Fall, bei dem Zustandsänderungen in einem System ohne Energieänderung auftreten. In vielen Fällen kann die Energiebilanz zu einer Wärmebilanz vereinfacht werden. Doch auch diese einfache Form läßt sich nur durch die Anwendung der allgemeinen Bilanzgleichung auf die Energie exakt ableiten. In der Fachliteratur wird öfters die Wärmebilanz unmittelbar aus der Bilanzgleichung (1.42) gewonnen. Da die Energiebilanz bei der Beschreibung des dynamischen Verhal-

tens eines Systems besonders wichtig ist, wird sie im Folgenden ausführlicher erörtert.

Die Energie ist nach (1.01) eine extensive Zustandsfunktion.

Tritt nur ein Arbeitskoeffizient auf $L_1 = P$ dann ist:

$$E = E(T, P, m_k, \bar{v}), \quad (2.30)$$

wobei die Temperatur, P den Druck, m_k die Masse der k -ten Stoffkomponente und \bar{v} die Geschwindigkeit des Schwerpunktes der Masse des Volumens dV bedeuten. Für die Zustandsfunktion der Energie in der allgemeinen Bilanzgleichung (1.36) bildet der erste Hauptsatz der Thermodynamik $dE = dQ + dA$ die Definitionsgleichung von (1.24). Des weiteren wird das Differential der Gesamtenergie in der folgenden Form definiert und verwendet

$$dE = dE_{kin} + dU \quad (2.31)$$

Es wird im Folgenden begründet.

Definition der Energie

In der Fachliteratur über Thermodynamik werden prinzipiell zwei Auffassungen zur Definition der Energie vertreten. Einerseits wird sie als:

$$E = E_{kin} + E_{pot} + U \quad (2.32)$$

definiert /1,2,4,5/

Andererseits wird die potentielle Energie von einigen Autoren in dem Energieausdruck nicht angenommen /1,3/. Dies erscheint richtiger und dementsprechend wird die Energie als

$$E = E_{kin} + U \quad (2.33)$$

bestimmt.

Des weiteren wird die potentielle Energie nicht als ein selbständiger Energieterm betrachtet. Sie ist nichts anderes als die Arbeit eines konservativen Kraftfeldes, die eine Änderung der kinetischen bzw. inneren Energie mit sich bringt. Um diese Behauptung nachzuweisen, soll ein thermisch isoliertes System, das sich mit einer Geschwindigkeit \bar{v} in dem Schwerkraftfeld bewegt, untersucht werden.

Sein Volumen dV enthält die Masse m und sein Ort ist durch den

Raumvektor \vec{r} angegeben. Die potentielle Energie des Systems, das n Komponenten enthält, wird folgendermaßen angegeben:

$$E_{\text{pot}} = \sum_{(k)} E_{\text{pot}k} = \sum_{(k)} m_k \bar{g} \vec{r} \quad k = 1, 2, \dots, n \quad (2.34)$$

wobei \bar{g} die Schwerkraftbeschleunigung bedeutet, die für infinitesimale Änderungen von \vec{r} als konstant angesehen wird. Die Änderung der Dichte der potentiellen Energie für die k -te Komponente mit Hilfe

$$\varrho_k = \varrho_k(\vec{r}(t), t)$$

in dem $\vec{r} = \vec{r}_0$ - Raumpunkt beträgt:

$$\frac{d E_{\text{pot}k}}{dt} = \bar{g} \left(\frac{\partial \varrho_k}{\partial t} \cdot \vec{r} + \varrho_k \frac{d \vec{r}_k}{dt} \right) \quad (2.35)$$

dabei ist $d \vec{r}_k / dt = \vec{v}_k$ die Strömungsgeschwindigkeit der k -ten Komponente. Beachtet man die Vertauschbarkeit der Summation und der Differentiation, dann findet man für die Gesamtmasse des Volumens dV mit

$$\sum_{(k)} \varrho_k \vec{v}_k = \varrho \vec{v} ;$$

$$\frac{d E_{\text{pot}v}}{dt} = \bar{g} \vec{r} \left(\frac{\partial \varrho}{\partial t} \right)_{\vec{r}} + \bar{g} \varrho \vec{v} \quad (2.36)$$

Da die potentielle Energie sich auf die Masse und nicht auf das Volumen dV bezieht und wenn die Koordinaten des Schwerpunktes $\vec{r}(x, y, z)$ sich nicht ändern, folgt:

$$\left(\frac{\partial \varrho}{\partial t} \right)_{\vec{r}} = \sum_{(k)} \left(\frac{\partial \varrho_k}{\partial t} \right)_{\vec{r}} \quad (2.37)$$

Damit ergibt sich aus (2.36):

$$\frac{d E_{\text{pot}v}}{dt} = \sum_{(k)} \bar{g} \varrho_k \vec{v}_k \quad (2.38)$$

Setzt man in (2.38) $\rho_k = M_k c_k$ und $\bar{K}_{gk} = \bar{g} M_k$ ein, dann erhält man:

$$\frac{d E_{\text{potv}}}{dt} = \sum_{(k)} \bar{g} M_k c_k \bar{v}_k = \sum_{(k)} \bar{K}_{gk} c_k \bar{v}_k, \quad (2.39)$$

wobei \bar{K}_{gk} die molare Schwerkraft ist. Aus (2.39) ist zu ersehen, daß die Änderung der potentiellen Energie die Arbeit eines konservativen Kraftfeldes darstellt. Sie tritt nur dann auf, wenn das System kinetische Energie besitzt. (Das Fehlen von anderen konservativen Kraftfeldern ist vorausgesetzt). Es ist leicht nachweisbar, daß die potentielle Energie als die Arbeit eines konservativen Kraftfeldes durch die Änderung der kinetischen Energie beinhaltet wird. Ihr Beitrag zu der Änderung der kinetischen Energie ist durch die Schwerkraftbeschleunigung gegeben. Nach (2.34) erhält man:

$$\frac{d E_{\text{potv}}}{dt} = \bar{g} \rho \bar{v} = \rho \frac{d^2 \bar{r}}{dt^2} \cdot \frac{d \bar{r}}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2} \left(\frac{d \bar{r}}{dt} \right)^2 \rho \right) = \frac{d}{dt} E_{\text{kinv}} \quad (2.40)$$

$\bar{g} = \frac{d^2 \bar{r}}{dt^2}$ ist die Beschleunigung des Schwerkraftfeldes. Weiterhin be-

inhaltet die Änderung der kinetischen Energie die Arbeit von allen konservativen Kraftfeldern W_a , die eine Änderung in den Lagekoordinaten verursachen. Wenn die Zustandsänderung irreversiblen Charakter hat und sich nur die Lagekoordinaten ändern, wird ein Teil der Änderung der kinetischen Energie in der irreversiblen Arbeit $W_{a, \text{diss}}$ erscheinen. Aus den oben angeführten Gleichungen (2.39) und (2.40) folgt, daß die Definition der Energie nach (2.30) und (2.31) bzw. (2.33) ihre entsprechende Form erhält:

$$E(T, p, m_k, \bar{v}) = U(T, p, m_k) + E_{\text{kin}}(\bar{v}). \quad (2.41)$$

Es soll zunächst der erste Hauptsatz der Thermodynamik mit der Zustandsfunktion (2.30) und mit der Definition der Energie (2.33) für abgeschlossene und geschlossene und schließlich offene Systeme aufgeführt werden.

Der erste Hauptsatz der Thermodynamik für abgeschlossene Systeme lautet nach (1.21), (1.22) und (2.41):

$$dE = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{P, m_k} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_{T, m_k} dP + \left(\frac{\partial U}{\partial m_k} \right)_{T, P, m_{i \neq k}} dm_k + \frac{\partial E_{kin}}{\partial \bar{v}} d\bar{v} = 0. \quad (2.42)$$

Die Gleichung ist der Erhaltungssatz der Energie für das abgeschlossene System. Hieraus folgt, daß sich das abgeschlossene System mit einer konstanten Schwerpunktgeschwindigkeit bewegt.

Bei der Betrachtung des geschlossenen Systems muß man zwischen thermisch isolierten (adiabatisch) und thermisch nicht isolierten Systemen unterscheiden. Für thermisch isolierte Systeme gilt:

$$dE = -dW. \quad (2.43)$$

In Worten: Die Änderung der Energie ist der zugeführten Arbeit gleich. Für thermisch nicht isolierte geschlossene Systeme lautet der I. Hauptsatz der Thermodynamik:

$$dE = dQ + dW. \quad (2.44)$$

Die Gleichung ist als die Definitionsgleichung der Wärme Q für geschlossene Systeme bekannt.

Die Arbeit und auch die Wärme sind keine Zustandfunktionen. Die dem System zugeführte Arbeit kann in folgender Form angegeben werden:

$$dW = dW_1 + dW_{diss} + dW_s. \quad (2.45)$$

Das erste Glied W_1 stellt die innere reversible, W_{diss} die innere und äußere irreversible Arbeit dar und W_s bedeutet die Arbeit der äußeren konservativen Kraftfelder.

Der erste Hauptsatz der Thermodynamik für offene Systeme wird in der Fachliteratur folgendermaßen definiert:

$$dE = dQ + dW + \sum_{(k)} \bar{H}_k' dn_k, \quad (2.46)$$

wobei der dritte Term in der Definitionsgleichung (2.46) die Energieänderung durch Stoffaustausch mit der Umgebung, \bar{E}_k die partielle molare Enthalpie und $d_e n_k$ die Molzahländerung der k-ten Komponente durch Stoffaustausch mit der Umgebung bedeuten.

Es kann festgestellt werden, daß die Gleichung (2.46) für Rechnungen nicht geeignet ist. Sie scheint allgemeingültig zu sein, aber über die tatsächlichen physikalischen Vorgänge in dem Volumen dV sagt sie nichts aus. Sie ist aus diesem Grund als eine Energiebilanzgleichung nicht verwendbar. Sie drückt nur die Tatsache aus, daß der Unterschied zwischen einem geschlossenen und einem offenen System darin liegt, daß bei offenen Systemen eine Energieänderung durch externen Stoffaustausch auftritt. Die Energiebilanz für offene Systeme wird in der Fachliteratur /1/ durch die "Definition der Wärme für offene Systeme" gegeben. Die Aufstellung des ersten Hauptsatzes bei offenen, kontinuierlichen Systemen entspricht der Ableitung der Energiebilanzgleichung nach der allgemeinen Bilanzgleichung (1.34 - 1.36). Durch die Anwendung der allgemeinen Bilanzgleichung wird eine besondere Definition der Wärme für offene Systeme überflüssig. Es genügt, die Wärme für geschlossene Systeme nach dem ersten Hauptsatz (2.44) zu definieren, da mit Hilfe der für das geschlossene System gültigen Bilanzgleichung (1.24) die allgemeine Bilanzgleichung für das offene System eindeutig bestimmt werden kann. Die Aufstellung der Bilanzgleichung der Energie für offene Systeme erfolgt auf Grund der allgemeinen Bilanzgleichung in der Form von (1.35):

$$\left(\frac{\partial E_v}{\partial t} \right)_r = - \operatorname{div} (\bar{v} E_v) - \sum_{(k)} \operatorname{div} \left((\bar{v}_k - \bar{v}) E_{vk} \right) + \sum_{(k)} \sum_{(i)} \left(\frac{\partial E_{vk}}{\partial x_i} \right) \frac{dx_i}{dt} \quad (2.47)$$

n, v, x_j

Wie schon erwähnt wurde, wird in dem System Elektrisierung und Magnetisierung nicht berücksichtigt, so ergibt sich für die Dichte der Energie:

$$E_v = U_v + E_{\text{kin}, v} = U_v + \rho \frac{v^2}{2} \quad (2.48)$$

Durch das Einsetzen von (2.48) in (2.47) erhält man für die Bilanzgleichung:

$$\frac{\partial U_v}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial t} \left(\rho \frac{v^2}{2} \right) = - \operatorname{div} (U_v \bar{v}) - \operatorname{div} \left(\rho \frac{v^2}{2} \bar{v} \right) - \sum_{(k)} \operatorname{div} \left((\bar{v}_k - \bar{v}) (U_{vk} + \rho_k \frac{v^2}{2}) \right) + \sum_{(i)} \sum_{(k)} \left(\frac{\partial E_{vk}}{\partial x_i} \right) \frac{dx_i}{dt} \quad (2.49)$$

m, v, x_i ≠ 1

Da sich die kinetische Energie auf den Schwerpunkt des Volumens bezieht, ergibt sich mit Hilfe von

$$\frac{\rho}{2} v^2 = \sum_{(k)} \rho_k \frac{v^2}{2}$$

die Gleichung

$$\sum_{(k)} (\bar{v}_k - \bar{v}) \rho_k \frac{v^2}{2} = 0$$

Wenn die Gleichung (2.28) verwendet wird, erhält man aus (2.49)

$$\begin{aligned} & \left(\frac{\partial U_v}{\partial t} \right)_{\bar{v}} + \operatorname{div} (\bar{v} U_v) + \operatorname{div} \sum_{(k)} (\bar{v}_k - \bar{v}) U_{vk} = \\ & = \sum_{(k)} \sum_{(i)} \left(\frac{\partial E_{vk}}{\partial x_i} \right) \cdot \frac{dx_i}{dt} - \bar{v} \left(\sum_{(k)} (\rho_k \bar{K}_{ck}) - \operatorname{Div} \bar{P} \right) \end{aligned} \quad (2.50)$$

Wir wollen im Folgenden anstatt der inneren Energie die Zustandsgröße Enthalpie einführen. Es soll zunächst in die linke Seite der Gleichung (2.50)

$$U_{vk} = H_{vk} - P \quad \text{bzw.} \quad U_v = H_v - P$$

eingesetzt werden. Die Enthalpiefunktion bringt bedeutende Vorteile für die Verwendung der Bilanzgleichung in der Praxis. Durch sie werden nur intensive Größen als Zustandsvariablen in der Bilanzgleichung vorkommen.

Aus der Definition (1.13) folgt:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial m_k} \right)_{T, V, m_j} = \left(\frac{\partial (H - PV)}{\partial m_k} \right)_{T, V, m_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial m_k} \right)_{T, V, m_j} = \hat{H}_k.$$

Demgemäß ist $U_{vk} = H_{vk}$. Damit und durch Substitution von $H_v = \rho H$ und mit Anwendung der Kontinuitätsgleichung (2.05) lautet die Gleichung (2.50):

$$\begin{aligned} & \left(\frac{\partial U_v}{\partial t} \right)_r + \operatorname{div} (\bar{v} U_v) + \operatorname{div} \sum_{(k)} (\bar{v}_k - \bar{v}) U_{vk} = \\ & = \left(\frac{\partial H_v}{\partial t} \right)_r - \left(\frac{\partial P}{\partial t} \right)_r + \operatorname{div} (\bar{v} H_v) - \operatorname{div} (\bar{v} P) + \operatorname{div} \sum_{(k)} (\bar{v}_k - \bar{v}) H_{vk}. \end{aligned} \quad (2.51)$$

Mittels weiterer Substitutionen des totalen Differentials von H , das mit den Bezeichnungen und mit dem Zusammenhang

$$\left(\frac{\partial \hat{H}}{\partial T} \right)_{P, m_k} = c_p, \quad \left(\frac{\partial \hat{H}}{\partial m_k} \right)_{T, P} = \hat{H}_k, \quad \left(\frac{\partial \hat{H}}{\partial P} \right)_{T, m_k} = (\bar{v} - T \left(\frac{\partial \bar{v}}{\partial T} \right)_P)$$

folgendermaßen lautet:

$$\begin{aligned} d\hat{H} &= \left(\frac{\partial \hat{H}}{\partial T} \right)_{P, m_k} dT + \left(\frac{\partial \hat{H}}{\partial P} \right)_{T, m_k} dP + \sum_{(k)} \left(\frac{\partial \hat{H}}{\partial m_k} \right)_{T, P, m_j/k} dg_k = \\ &= c_p dT + (\bar{v} - T \left(\frac{\partial \bar{v}}{\partial T} \right)_P) dP + \sum_{(k)} \hat{H}_k dg_k. \end{aligned} \quad (2.52)$$

ergibt sich für die linke Seite von (2.50):

$$\begin{aligned} & \varrho \left[c_P \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right)_r + (\hat{V} - T \left(\frac{\partial \hat{V}}{\partial T} \right)_P) \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial t} \right)_r + \sum_{(k)} \hat{H}_k \left(\frac{\partial s_k}{\partial t} \right)_r \right] + \bar{v} \varrho \left[c_P \text{grad } T + \right. \\ & \left. + (\hat{V} - T \left(\frac{\partial \hat{V}}{\partial T} \right)_P) \text{grad } P + \sum_{(k)} \hat{H}_k \text{grad } s_k \right] + \text{div} \sum_{(k)} (\bar{v}_k - \bar{v}) H_{vk} - \\ & - \left(\frac{\partial P}{\partial t} \right)_r - \text{div} (\bar{v} P) \end{aligned} \quad (2.53)$$

Die folgenden Zusammenhänge bzw. Vereinfachungen werden in der weiteren Ableitung angewendet:

$$\varrho \hat{V} \left(\frac{\partial P}{\partial t} \right)_r - \left(\frac{\partial P}{\partial t} \right)_r = 0 \quad (2.54 a)$$

$$\bar{v} \varrho \hat{V} \text{grad } P - \text{div} (\bar{v} P) = -P \text{div} \bar{v} \quad (2.54 b)$$

Wenn die Mengenbilanzgleichung (2.14) in Betracht gezogen wird, ergibt sich:

$$\sum_{(k)} \left[\left(\frac{\partial s_k}{\partial t} \right)_r + \bar{v} \text{grad } s_k \right] \hat{H}_k = \sum_{(k)} \hat{H}_k \left[M_k \sum_{(r)} \nu_{kr} w_r + \text{div} \bar{I} s_k \right] \quad (2.54 c)$$

Mit (1.16) und (2.11) folgt:

$$\text{div} \sum_{(k)} (\bar{v}_k - \bar{v}) H_{vk} = \sum_{(k)} \text{div} \hat{H}_k \bar{I} s_k = \sum_{(k)} \hat{H}_k \text{div} \bar{I} s_k + \sum_{(k)} \bar{I} s_k \text{grad} \hat{H}_k \quad (2.54 d)$$

Durch Einsetzen von (2.54 a - d) in (2.53) ergibt sich aus (2.50):

$$\begin{aligned} & \varrho c_P \left[\left(\frac{\partial T}{\partial t} \right)_r + \bar{v} \text{grad } T \right] - T \varrho \left(\frac{\partial \hat{V}}{\partial T} \right)_P \left[\left(\frac{\partial P}{\partial t} \right)_r + \bar{v} \text{grad } P \right] - \\ & - P \text{div} \bar{v} + \sum_{(k)} \bar{I} s_k \text{grad} \hat{H}_k + \sum_{(k)} M_k \sum_{(r)} \nu_{kr} w_r \hat{H}_k = \\ & = \sum_{(k)} \sum_{(i)} \left(\frac{\partial E_{vk}}{\partial x_i} \right) \cdot \frac{dx_i}{dt} - \bar{v} \left(\sum_{(k)} c_k \bar{K}_{ck} - \text{Div} \bar{P} \right) \end{aligned} \quad (2.55)$$

Unter Verwendung des ersten Hauptsatzes der Thermodynamik (2.44) erhält man aus (1.24) und (2.50):

$$\sum_{(k)} \sum_{(i)} \left(\frac{\partial E_{vk}}{\partial x_i} \right) \cdot \frac{dx_i}{dt} = \frac{dW_v}{dt} + \frac{dQ_v}{dt} \quad (2.56)$$

$m, v, x_j \neq i$

Die Arbeit W ist durch (2.45) gegeben. Mit $L_1 = P$ und $dl_1 = dV$ ist die Arbeit aus (2.45):

(L_1 ist der allgemeine Arbeitskoeffizient und l_1 die Arbeitskoordinate)

$$dW = PdV + \bar{K}d\bar{s} + dW_{diss} \quad (2.57)$$

Es soll zunächst die Gleichung (2.56) näher untersucht werden. Setzt man (2.57) in (2.56) ein, so ergibt sich für den ersten Term in (2.56):

$$\begin{aligned} \frac{dW_v}{dt} &= \lim_{V \rightarrow 0} \frac{1}{V} \left(\frac{dW_1}{dt} + \frac{dW_a}{dt} + \frac{dW_{diss}}{dt} \right) = \\ &= \lim_{V \rightarrow 0} \frac{1}{V} \left(P \frac{dV}{dt} + \sum_{(k)} \bar{K}_{ck} \frac{d\bar{s}_k}{dt} n_k + \frac{dW_{diss}}{dt} \right) \end{aligned} \quad (2.58)$$

Die einzelnen Glieder in (2.58) haben folgende Bedeutung:

$$\begin{aligned} P \frac{dV}{dt} &= \frac{1}{dt} \oint_P \bar{v} d\bar{s} = - \oint_P P \bar{v} \cdot d\bar{s} \\ \sum_{(k)} \bar{K}_{ck} \frac{d\bar{s}_k}{dt} n_k &= \sum_{(k)} \bar{K}_{ck} \bar{v}_k n_k \end{aligned}$$

\bar{K}_k bedeutet die auf ein Mol der k -ten Komponente wirkende Summe der äußeren Kräfte. Die dissipative Arbeit W_{diss} entfällt, mit der Annahme, daß keine innere Reibung auftritt. Ist die innere Reibung bewirkte Arbeit ungleich Null und soll sie in der Bilanzgleichung berücksichtigt werden, wie es bei der Strömung von Flüssigkeiten der Fall ist, muß der statische Druck P mit dem Spannungstensor erweitert werden, d. h. an Stelle des statischen Druckes P

wird der Drucktensor \bar{P} eingesetzt, dadurch entfällt der Term der dissipativen Arbeit W_{diss} . Für die Gleichung (2.58) ergibt sich dann:

$$\frac{dW}{dt} = \lim_{V \rightarrow 0} \frac{1}{V} \left[\oint_{\bar{F}} \bar{P} \bar{v} \cdot d\bar{f} + \sum_{(k)} \bar{K}_{ck} \bar{v}_k n_k \right],$$

Unter Verwendung der Definitionen der Divergenz und der Konzentration (1.10) erhält man:

$$\frac{dW}{dt} = - \operatorname{div} (\bar{P} \bar{v}) + \sum_{(k)} \bar{K}_{ck} \bar{v}_k c_k. \quad (2.59)$$

Der zweite Term in Gleichung (2.56) läßt sich mit der Wärmedichte q folgendermaßen darstellen:

$$\frac{dQ}{dt} = - \frac{1}{dt} \oint_{\bar{F}} q d\bar{f} \cdot d\bar{s} = - \oint_{\bar{F}} q \bar{v} \cdot d\bar{f}$$

Durch die Anwendung der Definition der Divergenz folgt für die letzte Gleichung:

$$\frac{dQ}{dt} = - \lim_{V \rightarrow 0} \frac{1}{V} \oint_{\bar{F}} q \bar{v} \cdot d\bar{f} = - \operatorname{div} (q \bar{v}) = - \operatorname{div} \bar{I}_Q \quad (2.60)$$

\bar{I}_Q ist der Wärmestrom. Mit (2.59) und (2.60) gewinnt man aus der Definitionsgleichung (2.56) ihre ausführliche Darstellung:

$$\sum_{(k)} \sum_{(i)} \left(\frac{\partial E_{vk}}{\partial x_i} \right)_{v,m,x_j \neq i} \cdot \frac{dx_i}{dt} = - \operatorname{div} (\bar{v} \bar{P}) + \sum_{(k)} \bar{K}_{ck} \bar{v}_k c_k - \operatorname{div} \bar{I}_Q \quad (2.61)$$

Nach dem Einsetzen der Definitionsgleichung (2.61), die den ersten Hauptsatz für geschlossene Systeme darstellt, in (2.55) lautet die Energiebilanz des offenen Systems mit der Anwendung der Beziehungen

$$\operatorname{div} (\bar{P} \bar{v}) = \bar{P} \cdot \operatorname{div} \bar{v} + \bar{v} \cdot \operatorname{grad} \bar{P},$$

$$\bar{P} \cdot \operatorname{div} \bar{v} + \bar{v} \cdot \operatorname{Div} \bar{P} = \operatorname{div} (\bar{v} \bar{P}) = \bar{P} \cdot \operatorname{div} \bar{v} + \bar{v} \cdot \operatorname{grad} \bar{P} =$$

$$= \operatorname{div} (\bar{v} \bar{P}) + \bar{v} \cdot \operatorname{Div} \bar{\tau} = \operatorname{div} (\bar{v} \bar{\tau}) = \bar{\tau} : \operatorname{grad} \bar{v} =$$

$$= - \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \tau_{ij} \frac{\partial v_i}{\partial x_j}$$

wobei x_j die drei Raumkoordinaten bedeutet,
und

$$\sum_{(k)} c_k \bar{K}_{ck} \bar{v}_k - \bar{v} \sum_{(k)} c_k \bar{K}_{ck} = \sum_{(k)} m_k^{-1} \bar{I}_{ck} \bar{K}_{ck} = \sum_{(k)} \bar{K} \varrho_k \bar{I} \varrho_k$$

in ihrer endgültigen Form:

$$\begin{aligned} & \varrho_P \left[\left(\frac{\partial T}{\partial t} \right)_{\bar{r}} + \bar{v} \operatorname{grad} T \right] - \varrho_T \left(\frac{\partial \bar{v}}{\partial t} \right)_P \cdot \left[\left(\frac{\partial P}{\partial t} \right)_{\bar{r}} + \bar{v} \operatorname{grad} P \right] = - \operatorname{div} \bar{I}_Q + \\ & + \sum_{(k)} \bar{I} \varrho_k (\bar{K} \varrho_k - \operatorname{grad} \hat{H}_k) - \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \tau_{ij} \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} \right) - \sum_{(k)} m_k \bar{H}_k \sum_{(r)} \varrho_{kr} w_r \quad (2.62) \end{aligned}$$

K_k ist die auf die Masseneinheit der k -ten Komponente wirkende äußere Kraft, $\operatorname{div} \bar{I}_Q$ die lokale Änderung des Wärmestromes. Letztere wird in dem geschlossenen System gemessen, sie entspricht der durch die Temperaturgradienten hervorgerufenen Wärmeleitung.

Die Wärmebilanzgleichung (2.62), die aus der allgemeinen Bilanzgleichung mit Hilfe des ersten Hauptsatzes der Thermodynamik für das geschlossene System abgeleitet wurde, ist mit der Definitionsgleichung der Wärme für offene Systeme identisch [1]. Es kann festgestellt werden, daß die Definition der Wärme für offene Systeme überflüssig ist, es genügt, die Wärme für das geschlossene System durch den ersten Hauptsatz zu definieren. Aus der Bilanzgleichung (2.62) können, jeweils den gegebenen technischen Bedingungen entsprechend, die Energiebilanzen abgeleitet werden.

Diskussion der Bilanzgleichungen

Bei der Ableitung der Bilanzgleichungen im Teil II sind keine Annahmen über die Eigenschaften der Stoffkomponenten und über die Wertbereiche der Variablen getroffen werden. Die Bilanzgleichungen sind dementsprechend allgemein gültig. Die Anwendung der Gleichungen macht es jedoch erforderlich, dem Zustand des Systems entsprechende weitere Zusammenhänge und Größen zu definieren, so z.B. die Dichte ρ , die Diffusionsströme I_{pk} , den Wärmestrom I_Q , die Reibungsdrücke usw. Diese Größen sind als Funktion des Ortes und der unabhängigen Variablen T , P , p_k durch bekannte Gleichungen oder Gesetze gegeben. Diese unabhängigen Variablen bestimmen vollständig den Zustand des thermodynamischen Systems. Die in den Bestimmungsgleichungen bzw. Gesetzen der weiteren Größen vorkommenden Koeffizienten sind empirische Werte; sie sind selbst als Funktion der unabhängigen Variablen und nur in ihrem begrenzten Bereich als konstant zu betrachten. Im folgenden sollen die in den Bilanzgleichungen vorkommenden nichtunabhängigen Größen erläutert werden.

Die Zustandsgleichung

Durch die Zustandsgleichung wird der Zusammenhang zwischen den Größen T , P , g_k und der Dichte ρ gegeben.

$$\rho = \rho(P, T, g_k) \quad (2.63)$$

Ihre Form ändert sich in Abhängigkeit des Zustandes der Substanzen und des Bereiches der Variablen. (Z.B. für ideale Gase ist die Zustandsgleichung als das allgemeine Gasgesetz bekannt):

$$p = \rho R T \sum_{(k)} \frac{g_k}{M_k}$$

wobei R die allgemeine Gaskonstante ist.

Die Diffusionsströme

Der Diffusionsstrom I_{ck} tritt in Systemen auf, wo Konzentration, Temperatur- und Druckdifferenzen existieren. Dementsprechend unterscheidet man zwischen drei Stofftransport-Vorgängen:

1. Diffusion durch Konzentrationsgradienten - Diffusion
2. Diffusion durch Temperaturgradienten - Thermodiffusion
3. Diffusion durch Druckgradienten - Druckdiffusion

Die Diffusion durch Konzentrationsgradienten, die die meiste praktische Bedeutung hat, ist durch das erste Ficksche Gesetz bestimmt:

$$\frac{\partial c_k}{\partial t} = \text{div} (D_k \text{ grad } c_k) \quad (2.64)$$

wobei als Bezugsgeschwindigkeit die mittlere Volumengeschwindigkeit gewählt wurde und D_k der Diffusionskoeffizient bedeutet. In vielen Fällen ist es günstiger, statt der Konzentration den Molenbruch y_k oder den Massenbruch g_k in das Ficksche Gesetz einzuführen. Mit der Erweiterung des Gesetzes durch die Temperatur- und Druckdiffusion ergibt sich /1/:

$$I_{ck} = c_k (\bar{v}_k - \bar{w}) = - \frac{\bar{V}_k}{\bar{V}} (D \text{ grad } y_k + \frac{\text{grad } P}{P} + \frac{\text{grad } T}{T}) \quad (2.65)$$

wobei \bar{w} die mittlere Volumengeschwindigkeit, \bar{v}_k die mittlere Geschwindigkeit des Stoffkomponenten k , \bar{V}_k das partielle Volumen, \bar{V} das Molvolumen, D der Diffusionskoeffizient, D_p der Druck- und D_T der Thermodiffusionskoeffizient bedeuten. Bei einer Komponente wird das obere Vorzeichen, bei der anderen das untere gewählt. Wenn für die Bezugsgeschwindigkeit \bar{w} die Schwerpunktgeschwindigkeit \bar{v} gewählt wird, lautet die Diffusionsgleichung des Zweistoffsystems:

$$I_{pk} = p_k (\bar{v}_k - \bar{v}) = -Dp (\text{grad } \varepsilon_k + G \varepsilon_1 \varepsilon_2 \frac{\text{grad } P}{P} - \alpha \varepsilon_1 \varepsilon_2 \frac{\text{grad } T}{T}) \quad (2.66)$$

Hierbei ist $G = \frac{D_p}{D y_1 y_2}$ der Druck- und $\alpha = \frac{D_T}{D y_1 y_2}$ der Thermo-

diffusionsfaktor. Die Konstanten D , D_p , D_T sind empirische Werte und jeweils von dem System abhängig. In den meisten technischen Anlagen wird nur mit der Diffusion durch Konzentrationsgradienten gerechnet.

Der Wärmestrom

In einem Mehrstoffsystem entsteht der Wärmestrom I_Q auf Grund folgender physikalischer Effekte /1/:

1. durch den Temperaturgradienten - Wärmeleitung
2. durch den Druckgradienten - Druckthermoeffekt
3. durch den Konzentrationsgradienten - Diffusionsthermoeffekt.

Der durch die Wärmeleitung hervorgerufene Wärmestrom I_Q ist durch das Fouriersche Gesetz

$$I_Q = -\lambda \text{ grad } T \quad (2.67)$$

definiert, wobei $\lambda = \lambda(T, P, c_k)$ die Wärmeleitfähigkeit bedeutet. Wird das Fouriersche Gesetz durch die Berücksichtigung des Druck- und Diffusionsthermoeffektes erweitert, so erhält man /1/:

$$I_Q = -\lambda \text{ grad } T - \zeta \text{ grad } P - \beta \text{ grad } y_k \quad (2.68)$$

Hierbei ist β der Druck- und β der Diffusionsthermoeffizient. Die zwei letzten Terme sind in der Energiebilanzgleichung implizit beinhaltet. Da I_Q den Wärmestrom bedeutet, der sich auf das geschlossene Volumen der dV bezieht, erfolgt seine Messung unter den Annahmen:

- a) es gibt keinen Diffusionsstrom;
- b) chemische Reaktionen sind ausgeschlossen;
- c) es treten keine Reibungsdrücke auf.

Unter diesen Bedingungen resultiert aus der Energiebilanzgleichung (2.62):

$$\rho c_P \left[\frac{\partial T}{\partial t} + \bar{v} \text{ grad } T \right] + \rho T \left(\frac{\partial \bar{v}}{\partial T} \right)_P \cdot \left[\frac{\partial P}{\partial t} + \bar{v} \text{ grad } P \right] = - \text{div } I_Q \quad (2.69)$$

bzw. unter der Verwendung der substantiellen Differentiation:

$$\rho c_P \cdot \frac{dT}{dt} + \rho T \left(\frac{\partial \bar{v}}{\partial T} \right)_P \cdot \frac{dP}{dt} = - \text{div } I_Q \quad (2.70)$$

Da der Wärmestrom unter den oben genannten Annahmen gegenüber einer Änderung der Bezugsgeschwindigkeit invariant ist /1/, kann der Wärmestrom auch im ruhenden System $\bar{v} = 0$ gemessen werden.

Unter der Voraussetzung $\frac{dP}{dt} = 0$, welche in den meisten

Fällen begründet ist, ergibt sich die Differentialgleichung der Wärmeleitung, mit deren Hilfe I_Q bestimmt werden kann:

$$\rho c_P \frac{dT}{dt} = - \text{div } I_Q = \text{div } (\lambda \text{ grad } T) \quad (2.71)$$

Die Konstante λ ist von dem Ort und von dem Zustand des Systems abhängig.

Reibungsdruckkomponenten, Spannungstensor

Die Reibungsdruckkomponenten treten sowohl in der Energiebilanz als auch in der Impulsbilanz auf. Ihre Bedeutung erhalten sie in der Impulsbilanz in den Fällen, wo es sich um Stoffe handelt, die viskose Flüssigkeiten sind. Die Reibungsdruckkomponenten T_{ij} des Spannungstensors \mathbf{T} sind Funktionen der Geschwindigkeitskomponenten und ihre Differentialquotienten in der folgenden Form (1):

$$\begin{aligned} T_{xx} &= -2\eta \frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{2}{3}\eta \operatorname{div} \vec{v} & T_{xy} &= T_{yx} = -\eta \left(\frac{\partial v_x}{\partial y} + \frac{\partial v_y}{\partial x} \right) \\ T_{yy} &= -2\eta \frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{2}{3}\eta \operatorname{div} \vec{v} & T_{yz} &= T_{zy} = -\eta \left(\frac{\partial v_y}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial y} \right) \\ T_{zz} &= -2\eta \frac{\partial v_z}{\partial z} + \frac{2}{3}\eta \operatorname{div} \vec{v} & T_{zx} &= T_{xz} = -\eta \left(\frac{\partial v_z}{\partial x} + \frac{\partial v_x}{\partial z} \right) \end{aligned} \quad (2.72)$$

Der Vektor der Divergenz des Tensors ergibt sich in der Form:

$$\operatorname{Div} \mathbf{T} = \begin{pmatrix} \frac{\partial T_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial T_{yx}}{\partial y} + \frac{\partial T_{zx}}{\partial z} \\ \frac{\partial T_{xy}}{\partial x} + \frac{\partial T_{yy}}{\partial y} + \frac{\partial T_{zy}}{\partial z} \\ \frac{\partial T_{xz}}{\partial x} + \frac{\partial T_{yz}}{\partial y} + \frac{\partial T_{zz}}{\partial z} \end{pmatrix} \quad (2.73)$$

Bei zähen Flüssigkeiten mit ortsunabhängigen Viskositätskoeffizienten erhält man:

$$\operatorname{Div} \mathbf{T} = +\eta \Delta \vec{v} - \frac{1}{3}\eta \operatorname{grad} \operatorname{div} \vec{v} \quad (2.74)$$

Die chemische Reaktion

Die chemische Stoffumwandlung ist durch die bekannte Gleichung

$$\sum_{k=1}^n \nu_k A_k = 0$$

gegeben, wobei ν_k die stöchiometrischen Zahlen und A_i die an der chemischen Reaktion beteiligten Stoffe bezeichnet. Das Vorzeichen von ν_k für Reaktionsprodukte ist positiv. Wenn die Zahl der Reaktion m ist, erhält man das homogene Gleichungssystem:

$$\begin{pmatrix} \nu_{11} & \nu_{21} & \dots & \nu_{n1} \\ \nu_{12} & \nu_{22} & \dots & \nu_{n2} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \nu_{1m} & \nu_{2m} & \dots & \nu_{nm} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} A_1 \\ A_2 \\ \vdots \\ A_n \end{pmatrix} = 0$$

In Vektorschreibweise lautet es:

(2.76)

$$N A = 0$$

Es soll die Zahl der unabhängigen Reaktionen r , die Reaktionsgeschwindigkeit der q -ten Reaktion

$$w_q (T, p_k) = \frac{d\xi_q}{dt} \quad (2.77)$$

sein. Damit ergibt sich für die durch die m -Reaktion pro-

duzierten Stoffmengen der Komponenten:

$$\frac{d\bar{m}}{dt} = \bar{M} \bar{N}^T \bar{w} \quad (2.78)$$

Hierbei bedeuten \bar{M} die Diagonalmatrix der Molmassen, \bar{N}^T die transponierte Matrix der stöchiometrischen Koeffizienten und \bar{w} der Vektor der Reaktionsgeschwindigkeiten. Die Reaktionsgeschwindigkeit w_q ist eine nichtlineare Funktion der Temperatur und im allgemeinen auch der Konzentration bzw. Dichte der Stoffkomponenten. Sie ist in einfacheren Prozessen durch die Gleichung von Arrhenius gegeben:

$$w_q(T, p_k) = k \exp(-E/RT) \sum_{k=1}^n \left(\frac{p_k}{M_k} \right)^{\alpha_k} \quad (2.79)$$

Die Bilanzgleichungen an Phasengrenzen

Es kann die Frage gestellt werden, ob die Bilanzgleichungen auch an Phasengrenzen ihre Gültigkeit besitzen. Im folgenden sollen die Bilanzgleichungen an der Fläche einer Fest- und einer Flüssigkeitsphase untersucht werden. Es wird vorausgesetzt, daß es sich um eine homogene ideale Flüssigkeit ohne chemische Reaktion w_r handelt. Für die Festphase gilt, daß $D = 0$ ist, keine Diffusion auftritt. Die Kontaktfläche ist die xy -Ebene mit der Koordinate $z = 0$. Die Bilanzgleichungen werden an der z -Achse untersucht. (Abb. 1)

Diese Annahmen führen in den Bilanzgleichungen zu wesentlichen Vereinfachungen, die hier zusammen mit der jeweiligen Bilanzgleichung aufgeführt werden.

Stoffbilanz

$$v_z \equiv 0 \quad \text{folgt, daß} \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} = - \frac{\partial(v_z \rho)}{\partial z} \equiv 0$$

Mengenbilanz

Da $v_z \equiv 0$ und $v_{kz} \equiv 0$ ist, folgt $v_z \rho_k \equiv 0$ und $I_{\rho k z} \equiv 0 \equiv D \frac{\partial \rho_k}{\partial z}$

$$\text{schließlich ist } \frac{\partial \rho_k}{\partial t} = - \frac{\partial (v_z \rho_k)}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} D \frac{\partial \rho_k}{\partial z} = 0$$

Impulsbilanz

Die Impulsbilanz kann durch Ableitung aus (2.25) in die folgende Form gebracht werden:

$$\frac{\partial v_z}{\partial t} = - v_z \frac{\partial v_z}{\partial z} - \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial z} \equiv 0$$

Energiebilanz

Da $P = \text{konst.}$, $v_z \equiv 0$ ist, erhält man aus (2.62) für die flüssige Phase:

$$\rho c_P \frac{\partial T}{\partial t} = - \frac{\partial I_{Qz}}{\partial z} \quad (2.80)$$

I_{Qz} ist durch das Fouriersche Gesetz (2.67) gegeben:

$$I_{Qz} = - \lambda \frac{\partial T}{\partial z}$$

Damit erhält man die Differentialgleichung der Wärmeleitung (2.71):

$$\rho c_P \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \lambda \frac{\partial T}{\partial z} \quad (2.71)$$

An der Grenzfläche ($z = 0$) ist die Randbedingung durch die Gleichung

$$I_Q^* = \lambda_1 \frac{\partial T_1}{\partial z} = k_w \cdot (T_2 - T_1) \quad (2.81)$$

bestimmt. Diese Gleichung, die als spezielle Form des Fourierschen Gesetzes (2.71) - Wärmeübergang durch Berührung - gilt, wird in der Fachliteratur [34] als empirisches Gesetz betrachtet. Als Wärmeübergangsstrom I_Q^* (2.81) wird im allgemeinen der Wärmestrom bezeichnet, der an Berührungsflächen von verschiedenen und beliebigen Phasen auftritt. Diese Flächen sind unstetige Stellen des Raumes in λ und in T . Die Wärmeübergangszahl k_w ist ein empirisch zu bestimmender Wert, der nicht nur von den Materialeigenschaften, sondern auch von den Zustandsgrößen T, P, p_k abhängt. Sie stellt den Wert der unstetigen λ an der Begrenzungsfläche dar. In diesem Sinne ist das Fouriersche Gesetz (2.71) auch an den Berührungsflächen gültig, wenn verallgemeinerte Funktionen eingeführt werden. Es soll die Wärmeleitzahl λ in den beiden Phasen, d.h. an der $z < z_0$ und an der $z > z_0$ Halbebene durch die stetigen Funktionen

$$\lambda^* = \lambda_1(z) + \lambda_2(z)$$

und die Unstetigkeit durch den Wert λ_w gegeben werden. Es kann die Funktion

$$\lambda(z) = \begin{cases} \lambda_1(z) & z < z_0 \\ \lambda_w & z = z_0 \\ \lambda_2(z) & z > z_0 \end{cases}$$

folgendermaßen angegeben werden:

$$\lambda(z) = \lambda^*(z) + \lim_{n \rightarrow \infty} \lambda_w \cdot \exp[-n(z-z_0)^2]. \quad (2.82)$$

Die Temperaturfunktion mit dem Temperatursprung T_w an der Berührungsfläche

$$T(z) = \begin{cases} T_1(z) & z < z_0 \\ T_1(z_0) + T_w & z = z_0 \\ T_1(z_0) + T_w + T_2(z) & z > z_0 \end{cases}$$

läßt sich in folgender Form darstellen:

$$T(z) = T^*(z) + \lim_{n \rightarrow \infty} T_w \left\{ (1 + \exp -n(z-z_0))^{-1} + \frac{1}{2} \exp(-n(z-z_0)^2) \right\} \quad (2.83)$$

wobei $T^*(z) = T_1(z) + T_2(z)$ ist.

Mit (2.82) und (2.83) beinhaltet der Leitstrom den Übergangstrom, und das Fouriersche Gesetz (2.71) ist auch an Phasengrenzen gültig. Die Gleichung (2.81) ist aus (2.71) ableitbar. Für den stationären Zustand und auch in einem differentiellen Zeitintervall δt gilt, daß

$$\rho c_P \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \lambda \frac{\partial T}{\partial z} = 0$$

woraus folgt, daß

$$I_Q = -\lambda \frac{\partial T}{\partial z} = \text{konst.} \quad (2.84)$$

ist. Durch das Integrieren von (2.84) im Bereich

$$z_1 < z_0 - \Delta z/2 < z_0 < z_0 + \Delta z/2 < z_2$$

ergibt sich:

$$I_Q = - \frac{T(z_2) - T(z_1)}{\int_{z_1}^{z_2} \lambda^{-1}(T, P, \rho_k) dz}$$

Mit dem Grenzübergang für $\Delta z \rightarrow 0$ erhält man:

$$I_Q = - \lim_{\Delta z \rightarrow 0} \frac{T(z_0 + \Delta z/2) - T(z_0 - \Delta z/2)}{\int_{z_0 - \Delta z/2}^{z_0 + \Delta z/2} \lambda^{-1}(T, P, \rho_k) dz} = -k_w [T(z+0) - T(z-0)] = k_w \Delta T, \quad (2.85)$$

woraus folgt:

$$k_w^{-1} = \lim_{\Delta z \rightarrow 0} \frac{T(z_0 + \Delta z/2) - T(z_0 - \Delta z/2)}{I_Q} \quad \text{bzw.} \quad (2.86)$$

$$k_w = \frac{1}{\lim_{\Delta z \rightarrow 0} \int_{z_0 - \Delta z/2}^{z_0 + \Delta z/2} \lambda^{-1}(T, P, \rho_k) dz} \quad (2.87)$$

Aus (2.86) geht eindeutig hervor, wie der Wert k_w empirisch zu bestimmen ist, und aus (2.87), welche theoretische Bedeutung er besitzt. Das Integral in (2.87) enthält die verallgemeinerte Funktion λ nach (2.82) und ist selbst eine Distribution, die an der Stelle $z = z_0$ mit $\Delta z \rightarrow 0$ und $n \rightarrow \infty$ den theoretischen Wert $k_w = \lambda_w$ ergibt.

Es kann aus den Gleichungen (2.85) und (2.87) festgestellt werden, daß die Gleichung (2.81) das auf die Berührungsfläche angewendete Fouriersche Gesetz (2.71) darstellt. Diese Feststellung kann auf Leitströme von anderen Zustandsgrößen Z im Falle von Unstetigkeiten im Raum erweitert werden, indem der Strom in der Bilanzgleichung

$$\frac{\partial Z}{\partial t} = -\text{div } I_Z$$

durch $I_Z = -\delta \text{ grad } Z$ definiert ist.

Es kann schließlich festgestellt werden, daß die Bilanzgleichungen auch an Grenzflächen von unterschiedlichen Phasen gültig sind. Im allgemeinen können durch ihre Anwendung an Phasengrenzen die notwendigen Randbedingungen für die Grenzflächen ermittelt werden.

Teil III

Die mathematischen Modelle von Rohrreaktoren

In dem folgenden Kapitel sollen die allgemeinen Bilanzgleichungen für technische Rohrreaktoren verwendet werden. Auf Grund der zur Verfügung stehenden Fachliteratur wird ein Überblick über die mathematischen Modelle von Rohrreaktoren gegeben. Es wird auf den Stand der Kenntnisse und Ergebnisse der Forschung hingewiesen. Die Bilanzgleichungen der Thermodynamik in allgemeinsten Form werden im folgenden übersichtlich zusammengestellt:

Stoffbilanz

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\operatorname{div}(\rho \bar{v}) \quad (3.01)$$

Mengenbilanz

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho_k}{\partial t} &= -\operatorname{div}(\bar{v} \rho_k) + \operatorname{div} D \operatorname{grad} \rho_k + \sum_{(r)} M_k \nu_{kr} w_r \\ \frac{\partial c_k}{\partial t} &= -\operatorname{div}(\bar{v} c_k) + \operatorname{div} D \operatorname{grad} c_k + \sum_{(r)} \nu_{kr} w_r \\ \frac{\partial g_k}{\partial t} &= -\bar{v} \operatorname{grad} g_k + \frac{1}{\rho} \operatorname{div} \rho D \operatorname{grad} g_k + \frac{1}{\rho} \sum_{(r)} M_k \nu_{kr} w_r \end{aligned} \quad (3.02)$$

Impulsbilanz

$$\rho \frac{\partial \bar{v}}{\partial t} = -\rho(\bar{v} \operatorname{grad}) \bar{v} + \sum_{(k)} \rho_k \bar{K}_{\rho k} - \operatorname{grad} P - \operatorname{Div} \bar{\tau} \quad (3.03)$$

Energiebilanz

$$\rho c_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} + \bar{v} \text{ grad } T \right) = + \text{div} \lambda \text{ grad } T + \rho T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial t} + \bar{v} \text{ grad } p \right) +$$

$$\sum_{(k)} (\bar{K}_{pk} - \text{grad } \hat{H}_k) D_k \text{ grad } \rho_k - \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \tau_{ij} \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} \right) - \sum_{(k)} M_k \hat{H}_k \sum_{(r)} v_{kr} w_r \quad (3.04)$$

Das Strömungsrohr

Das allgemeinste mathematische Modell eines Rohrreaktors läßt sich aus den Bilanzgleichungen (3.01)–(3.04) ableiten. Es können eine Reihe von vereinfachenden Bedingungen in Betracht gezogen werden.

Die Bilanzgleichungen (3.01)–(3.04) sind in drei allgemeinen Raumkoordinaten gegeben. Beim Rohrreaktor folgt aus der dem Rohr entsprechenden geometrischen Anordnung, daß die Bilanzgleichungen und Vektoroperationen in zylindrischen Koordinaten r, φ, z am günstigsten verwendet werden können /13/.

Bei jedem technischen Rohrreaktor kann angenommen werden, daß die Variablen von der Winkelkoordinate φ unabhängig sind.

In Rohrreaktoranlagen treten außer der Schwerkraft, die bei Gasphasen auch vernachlässigt werden kann, keine anderen Kraftfelder auf. Diese Tatsache wird in der Impuls- und Energiebilanz in Betracht gezogen.

Die Arbeit der Reibungsdrücke ist in den meisten Fällen zu vernachlässigen.

$$\sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \tau_{ij} \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} \right) = 0$$

Die partielle spezifische Enthalpie wird als ortsunabhängige Größe betrachtet $\text{grad } \hat{H}_k = 0$.

Der Arbeitsbeitrag der Diffusionsströme in dem Schwerkraftfeld ist vernachlässigbar klein.

Weitere Vereinfachungen lassen sich von Fall zu Fall, abhängig von dem jeweiligen Prozeß und der Anlage, durchführen. Mit Hilfe der oben angeführten Vereinfachungen ergibt sich für den Rohrreaktor das zweidimensionale mathematische Modell.

Dieses Modell ist für Rohrreaktoren mit laminarer Strömung gültig. Die Ausbildung einer laminaren Strömung in einem geraden Rohr hängt im wesentlichen von der Beschaffenheit des Rohres und von den Eigenschaften des strömenden Mediums ab. Es wird bei geradem leerem Rohr die Reynoldssche Zahl

$$Re = \frac{\rho v d}{\eta} ; Re_{krit} = 2320$$

als Kriterium angegeben. Bei Rohren mit Festbett ist die kritische Reynoldssche Zahl immer kleiner als bei leeren Rohren.

Das zweidimensionale mathematische Modell

Stoffbilanz

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \rho v_r) - \frac{\partial}{\partial z} (\rho v_z) = 0 \quad (3.05)$$

Mengenbilanz

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho_k}{\partial t} = & -\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \rho_k v_r) - \frac{\partial}{\partial z} (\rho_k v_z) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r D_r \frac{\partial \rho_k}{\partial r}) + \\ & \frac{\partial}{\partial z} (D_z \frac{\partial \rho_k}{\partial z}) + \sum_{(r)} M_k v_{kr} w_r \end{aligned} \quad (3.06)$$

Impulsbilanz

$$\begin{aligned} \rho \frac{\partial v_r}{\partial t} = & -\rho (v_r \frac{\partial v_r}{\partial r} + v_z \frac{\partial v_r}{\partial z}) + \rho_r g - \frac{\partial P}{\partial r} - \eta (\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \frac{\partial v_r}{\partial r}) + \\ & \frac{\partial^2 v_r}{\partial z^2}) - \frac{\eta}{3} (\frac{\partial}{\partial r} (\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r v_r)) + \frac{\partial}{\partial r} (\frac{\partial v_z}{\partial z})) \\ \rho \frac{\partial v_z}{\partial t} = & -\rho (v_r \frac{\partial v_z}{\partial r} + v_z \frac{\partial v_z}{\partial z}) + \rho_z g - \frac{\partial P}{\partial z} - \eta (\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \frac{\partial v_z}{\partial r}) + \\ & \frac{\partial^2 v_z}{\partial z^2}) - \frac{\eta}{3} (\frac{\partial}{\partial r} (\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r v_r)) + \frac{\partial^2 v_z}{\partial z^2}) \end{aligned} \quad (3.07)$$

Energiebilanz

$$\rho c_P \frac{\partial T}{\partial t} = -\rho c_P (v_r \frac{\partial T}{\partial r} + v_z \frac{\partial T}{\partial z}) + \rho T \left(\frac{\partial \hat{v}}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial t} + v_r \frac{\partial P}{\partial r} + v_z \frac{\partial P}{\partial z} \right) -$$

$$+ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \lambda \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial z} \right) - \sum_{(k)} \hat{H}_{kM_k} \sum_{(r)} \nu_{kr}^w r \quad (3.08)$$

Die Gleichungen des Rohrreaktors (3.05) - (3.08) und (2.63) werden in den meisten technischen Anlagen die Vorgänge mit genügender Ausführlichkeit darstellen. Aus ihnen können alle speziellen mathematischen Modelle für das Strömungsrohr und für Festbettreaktoren abgeleitet werden. Das mathematische Modell (3.05) - (3.08) ist ein System von partiellen Differentialgleichungen zweiter Ordnung. Zur Lösung des Gleichungssystems müssen die Cauchyschen Anfangsbedingungen, d.h. die Randbedingungen, die zu $r = 0$ (bzw. $r = r_0$), $z = 0$ (bzw. $z = L$) gehören, und die Anfangsbedingungen bei $t = 0$ ermittelt werden. Einige von ihnen können aus den physikalischen Vorgängen und dem Aufbau der Anlage bestimmt werden.

Randbedingungen an der Längsachse des Rohres:

$$\frac{\partial \rho_k}{\partial r} = \frac{\partial T}{\partial r} = 0 \quad \frac{\partial v_r}{\partial r} = \frac{\partial v_z}{\partial r} = 0 \quad r = 0 \quad t \geq 0$$

Randbedingungen an der Rohrwand:

$$v_r = v_z = 0 \quad (3.09)$$

$$\lambda \left(\frac{\partial T}{\partial r} \right) = k_w (T_w - T) \quad r = R, \quad t = 0 \quad 0 \leq z \leq L \quad (3.10)$$

Die Randbedingungsgleichung (3.10) stellt die Wärmezufuhr bzw. -abfuhr durch die Rohrwand dar. Hierbei bedeutet k_w den Wärmeübergangskoeffizienten zwischen dem strömenden Medium und dem Kühlmittel, dessen Temperatur $T_K = T_w$ ist. In Gleichung (3.10) wird vorausgesetzt, daß der Rohrmantel so dünn ist, daß seine Wärmekapazität vernachlässigt werden kann. Dadurch wird der Wärmestrom in dem Mantel in axialer Richtung nicht in Betracht gezogen. Wenn dies nicht der Fall ist und die Rohrwand als Wärmeleitmedium berücksichtigt werden muß, ist es notwendig, für sie eine Wärmebilanzgleichung nach (2.71) aufzustellen:

$$c_{MSM} \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_M \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \quad r_o < r < r_o + d_M \quad (3.11)$$

mit den zusätzlichen Randbedingungen

$$\begin{aligned} \lambda_M \frac{\partial T}{\partial r} &= k_{RM} (T - T_R) & r &= r_o \\ \lambda_M \frac{\partial T}{\partial r} &= k_{MK} (T_K - T) & r &= r_o + d_M \end{aligned} \quad (3.12)$$

Hierbei ist k_{RM} die Wärmeübergangszahl zwischen dem Reaktionsgemisch und dem Mantel, k_{MK} die Wärmeübergangszahl zwischen dem Mantel und dem Kühlmedium bzw. der Umgebung, λ_M die Wärmeleitzahl des Mantels, d_M die Wandstärke, T die Temperatur im Mantel, T_R die Temperatur des Reaktorraumes an der Wand und T_K die Kühlmitteltemperatur.

Randbedingungen am Ein- und Austritt des Rohres:

Die Randbedingungen am Eingang $z = 0$ und Ausgang $z = L$ (bzw. $z = 1$) des Reaktors sind in der Fachliteratur ausführlich behandelt worden.

Die Randbedingungen für den stationären Zustand wurden von Danckwerts /15/ durch die Gleichungen

$$c_o = c(0+) - \frac{D}{v} \frac{dc(0+)}{dz} \quad z = 0 \quad (3.13)$$

$$\frac{dc(L-)}{dz} = 0 \quad z = L \quad (3.14)$$

bestimmt, wobei c_o die Konzentration des Reaktanden im Eintrittsstrom des Reaktors bedeutet. Die Gleichungen (3.13) und (3.14) sind gültig, wenn angenommen wird, daß die Diffusionskoeffizienten in der Ein- und Austrittszone des Reaktors gleich Null sind.

Wehner und Wilhelm /16/ behandeln die Randbedingungen für den stationären Zustand des chemischen Rohrreaktors, der aus drei Abschnitten besteht (Abb.2). Es wird hierbei angenommen, daß die Pecletschen Zahlen $Pe = Lv/D$ in der Mengenbilanzglei-

chung in den drei Abschnitten unterschiedliche Werte haben. Sie stellten fest, daß die Bilanzgleichungen für den Reaktionsabschnitt des Rohres unabhängig von dem Eingangs- und Ausgangsabschnitt des Reaktors gelöst werden können.

Bischoff bewies die Gültigkeit der Danckwertschen Randbedingungen für jede beliebige Ordnung der Reaktion /18/.

Eine Erweiterung der Randbedingungen von Danckwerts schuf van Cauwenberghe /17/ für den dynamischen Zustand des Systems.

Das untersuchte Reaktormodell (Abb.2) besteht ebenfalls aus drei Abschnitten, in denen der Diffusionskoeffizient unterschiedliche Werte besitzt. Die Randbedingungen für den dynamischen Zustand werden aus den für die drei Reaktorabschnitte aufgestellten Mengenbilanzen

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = \frac{1}{Bo_1} \frac{\partial^2 c_1}{\partial z^2} - \frac{\partial c_1}{\partial z} + S(z,t) \quad (3.15)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{1}{Bo} \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - \frac{\partial c}{\partial z} - R(c) \quad (3.16)$$

$$\frac{\partial c_2}{\partial t} = \frac{1}{Bo_2} \frac{\partial^2 c_2}{\partial z^2} - \frac{\partial c_2}{\partial z} \quad (3.17)$$

mit den Anfangs- und Randbedingungen

$$c_1(z) = c(z) = c_2(z) = 0 \quad \text{für } z \text{ bei } t = 0 \quad (3.18a)$$

$$c_1(-\infty) = K \neq \infty \quad (3.18b)$$

$$c_1(0-) = c(0+) \quad (3.18c)$$

$$c_1(0-) - \frac{1}{Bo_1} \frac{\partial c_1}{\partial z} \Big|_{0-} = c(0+) - \frac{1}{Bo} \frac{\partial c}{\partial z} \Big|_{0+} \quad (3.18d)$$

$$c(1-) = c_2(1+) \quad (3.18e)$$

$$c(1-) - \frac{1}{Bo} \frac{\partial c}{\partial z} \Big|_{1-} = c_2(1+) - \frac{1}{Bo_2} \frac{\partial c_2}{\partial z} \Big|_{1+} \quad (3.18f)$$

$$c_2(\infty) = K \neq \infty \quad (3.18g)$$

abgeleitet.

Die Indizes 1 und 2 beziehen sich auf die Eintritts- und Austrittsabschnitte (Abb.2). Es wurde eine Transformation der Längenkoordinaten so durchgeführt, daß die Längeneinheit der Reaktorlänge entspricht. $S(z,t)$ ist eine Funktion der Reaktandenkonzentration, die von dem Autor als Quelle bezeichnet wird. In Wirklichkeit bedeutet sie den eintretenden Reaktandenstrom. Wenn die Koordinate des Eingangs $z = z_1$ ist, ergibt sich

$$S(z,t) = c_0(t) \cdot \delta(z + z_1) \quad (3.19)$$

$R(c)$ bedeutet in (3.16) die chemische Reaktionsgeschwindigkeit. Durch die Anwendung der Laplace-Transformation auf die Gleichungen (3.15 - 3.17) erhält man ein System gewöhnlicher Differentialgleichungen mit der unabhängigen Variablen z . Die Randbedingungen (3.18a - 3.18g) werden gleichfalls Laplace transformiert. Es ist zu bemerken, daß die Laplace-Transformation in Gleichung (3.16) nur im Falle des linearen Ansatzes der Reaktionsgeschwindigkeit anwendbar ist.

Durch die Lösung von (3.15) mit (3.19) unter der Betrachtung von (3.18b) ergibt sich für den Eingangsabschnitt:

$$c_1(s,z) = - \frac{1(z+z_1)}{2q_1} c_0(s) (\exp a_1(z+z_1) - \exp b_1(z+z_1)) + K_1 \exp(a_1 z) \quad (3.20)$$

wobei $q = (s/Bo + 1/4)^{1/2}$, $a = Bo(1+2q)/2$, $b = Bo(1-2q)/2$ und die Bodensteinzahl $Bo = vL/D_z$ ist.

Die Randbedingungen für das dynamische System auf Grund von (3.18c) und (3.18d) lauten an der Stelle zwischen der Eintritts- und Reaktionszone:

$$c(s,0+) = - \frac{c_0(s)}{2q_1} (\exp(a_1 z_1) - \exp(b_1 z_1)) + K_1 \quad (3.21)$$

$$c(s,0+) - \frac{1}{Bo} \frac{dc(s,z)}{dz} \Big|_{0+} = \frac{c_0(s)}{2q_1} \left(\frac{2q_1-1}{2} \exp(a_1 z_1) + \frac{2q_1+1}{2} \exp(b_1 z_1) \right) + \frac{1-q_1}{2} K_1 \quad (3.22)$$

Die Lösung der Bilanzgleichungen für den Austrittsabschnitt unter der Beachtung von (3.18 g) lautet:

$$c_2(s, z) = K_4 \exp \frac{Bo_2}{2} (1-2q_2) z. \quad (3.23)$$

Die Randbedingungen am Ausgang des Reaktionsabschnittes $z = 1$ des dynamischen Systems ergeben sich aus (3.23) auf Grund von (3.18e) und (3.18f) in folgender Form:

$$c(s, 1-) = K_4 \exp \frac{Bo_2}{2} (1-2q_2) \quad (3.24)$$

$$c(s, 1-) - \frac{1}{Bo} \frac{dc(s, z)}{dz} \Big|_{1-} = K_4 \frac{1+2q_2}{2} \exp \frac{Bo_2}{2} (1-2q_2). \quad (3.25)$$

Aus der Gleichung (3.16) mit der Reaktionsgeschwindigkeit

$$R(c) = kc$$

ergibt sich für den Reaktionsabschnitt

$$c(s, z) = K_5 \exp(a^* z) + K_6 \exp(b^* z), \quad (3.26)$$

wobei

$$a^* = \frac{Bo}{2} (1+2q^*), \quad b^* = \frac{Bo}{2} (1-2q^*), \quad q^* = \frac{s-k}{Bo} + \frac{1}{4}.$$

Mit Hilfe der Gleichungen (3.18c - 3.18f, 3.20, 2.23 und 3.26) können die Konstanten K_1, K_4, K_5, K_6 in Kenntnis der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k bestimmt werden.

Aus der Fachliteratur ist keine praktische Anwendung der Randbedingungen (3.21, 3.22, 3.24, 3.25) bekannt. In den meisten Fällen kann die Annahme $D_1=0$ und $D_2=0$, d.h. $Bo_1=Bo_2=\infty$ getroffen werden, wodurch sich die von Danckwerts aufgestellten Randbedingungen (3.13 und 3.14) auf der Bildebene unter der Voraussetzung ergeben, daß $D \neq 0$ ist:

$$c(s, 0+) - \frac{1}{Bo} \frac{dc(s, z)}{dz} \Big|_{0+} = \exp(-sz_1) \cdot c_0(s) \quad z = 0 \quad (3.27)$$

$$\frac{dc(s, z)}{dz} \Big|_{1-} = 0 \quad z = 1. \quad (3.28)$$

Hieraus kann festgestellt werden, daß, wenn $Bo_1 = Bo_2 = \infty$ ist, die Danckwertsschen Randbedingungen auch für das dynamische System Gleichung (3.16) gültig sind. Da die Konstanten K_1, K_4, K_5, K_6 in den Gleichungen (3.27, 3.28) nicht vorkommen, sind die Randbedingungen von der Reaktionsgeschwindigkeit $R(c)$ unabhängig. Sie beschreiben mit Gleichung (3.16) das dynamische System vollständig für jede Ordnung der chemischen Reaktion.

Mit dem gleichen, aus drei Abschnitten bestehenden Modell, beschäftigten sich Adler, Vortmyer /29/ und Gilles /20/. Der zuletzt genannte Verfasser läßt in dem Modell die Diffusion außer acht, dadurch ergeben sich Randbedingungen einer Differentialgleichung erster Ordnung. Das Modell von Adler und Vortmyer entspricht dem von van Cauwenberghe /17/. Aus den von ihnen auf Grund der örtlichen Kontinuität des Massenbruches und des Massenflusses aufgestellten Randbedingungen für den stationären Zustand

$$g(0-) = g(0+)$$

$$(Gg - D_1 g \frac{dg}{dz}) \Big|_{0-} = (Gg - D_2 g \frac{dg}{dz}) \Big|_{0+}$$

$$g(L-) = g(L+)$$

$$(Gg - D_3 g \frac{dg}{dz}) \Big|_{L-} = (Gg - D_4 g \frac{dg}{dz}) \Big|_{L+}$$

werden die folgenden Gleichungen abgeleitet:

$$g(0-) = g(0+)$$

$$D_1 g \frac{dg}{dz} \Big|_{0-} = D_2 g \frac{dg}{dz} \Big|_{0+} \quad (3.29)$$

$$g(L-) = g(L+)$$

$$\frac{dg}{dz} \Big|_{L-} = 0 \quad (3.30)$$

wobei $G [g/m^2 \text{ sec}]$ den Massenfluß bedeutet.

Auf Grund der Annahmen von Danckwerts ergibt sich die Randbedingung für die Energiebilanzgleichung des stationären Zustandes in ähnlicher Form:

$$\lambda \left. \frac{\partial T(z)}{\partial z} \right|_{0+} = \rho c_p v (T_0 - T(0+)) \quad (3.31)$$

$$\left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{L-} = 0 \quad (3.32)$$

In seiner Arbeit führt Gilles /19/ die aus der Fachliteratur bekannten /6,7,31/ Cauchyschen Anfangsbedingungen als Randbedingungen für die Zustandsgröße x nach der Ortskoordinate z in folgender Form auf:

$$\left(-\frac{\partial x}{\partial z} + \frac{d_0}{b_2} x \right) \Big|_{z=0} = \frac{1}{b_2} y_{20}(t) \quad (3.33)$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial z} + \frac{d_L}{b_2} x \right) \Big|_{z=L} = \frac{1}{b_2} y_{2L}(t) \quad (3.34)$$

wobei y_0 und y_L die Randwertfunktionen, d und b Konstanten darstellen. Für Existenz und Eindeutigkeit der Lösung des Cauchyschen Problems ist die Voraussetzung, daß die in den Bilanzgleichungen enthaltenen Funktionen und ihre Ableitungen an der Stelle $z = 0$ und $z = L$ regulär sind. In zahlreichen Arbeiten /18, 21, 23, 24, 26/ der Fachliteratur werden die Randbedingungen von Danckwerts (3.13, 3.14, 3.31, 3.32) für die Mengen- und Energiebilanzen verwendet. Die Randbedingungen für die Geschwindigkeitskomponenten und für den Druck an den Ein- und Ausfuhrstellen des Reaktionsabschnittes sind auch zu bestimmen. Die partiellen Ableitungen der Geschwindigkeitskomponenten an den Randstellen haben in den meisten Fällen unbedeutenden Einfluß auf den Prozeßablauf.

Für die Randbedingungen des mathematischen Modells sind die Geometrie der Einrichtung sowie die Eigenschaften des strömenden Mediums von großer Bedeutung. So ist z.B. für den Abschluß des Reaktors durch ein Ventil als Randbedingung am Reaktorende die Gleichung des Ventils zu geben. Bei der Untersuchung praktischer Anlagen werden im allgemeinen wesentliche

Vereinfachungen in dem Modell durchgeführt, besonders im Falle von Gasen mit volumenbeständiger Reaktion und idealen Flüssigkeiten. In diesem Fall werden der Massenstrom und der Druck als konstant betrachtet, wodurch die Impulsbilanz entfällt.

Wenn in dem mathematischen Modell die Impulsbilanzgleichung nicht enthalten ist, wird das Modell "einfach" genannt.

In den als "einfach" bezeichneten Modellen ist es günstiger, statt der Dichte der Stoffkomponenten deren Konzentration oder Molbruch als Zustandsgröße zu verwenden. Dabei werden die Bilanzen aller Komponentenkonzentrationen in Betracht gezogen, wodurch die Mengenbilanz entfallen wird.

Wenn in dem Modell keine Diffusion vorkommt, nennt man es "Pfropfenströmungsmodell".

Findet mit der Umgebung kein Wärmeaustausch statt, wird das Modell als "adiabatisch" bezeichnet.

Ist in dem Modell die Wärmebilanz nicht enthalten, wird es "isotherm" genannt.

Im Gegensatz zu dem zweidimensionalen mathematischen Modell (3.05 - 3.08) ist in vielen praktischen Anlagen die radiale Abhängigkeit der Größen nicht zu erfassen, sogar als nicht vorhanden zu betrachten, wodurch man zu den "eindimensionalen" Modellen gelangt. Im folgenden sollen diese zusammengefaßt werden.

Eindimensionale Modelle - turbulente Strömung

Bei turbulenten Strömungen bilden sich auf Grund der großen Strömungsgeschwindigkeit und des entstehenden Durchmischungseffektes homogene Querschnitte aus, wodurch in dem Modell nur die axiale Koordinate als unabhängige Variable neben der Zeitkoordinate vorhanden ist. Jeder Punkt in dem homogenen Querschnitt wird sich in dem gleichen Zustand befinden. Obwohl durch die radiale Bewegung der Teilchen die Durchmischung auftritt, existiert keine bestimmte radiale Bewegungsrichtung, und damit ist die mittlere radiale Geschwindigkeit $v_r = 0$. Dies führt zu einer wesentlichen Vereinfachung besonders der Impulsbilanz, die aus Gleichung (2.24) einfach abgeleitet werden kann.

Der Wärmeaustausch mit der Umgebung durch den Rohrmantel wird durch ein Glied der Wärmeleitung für den gesamten Querschnitt dargestellt. Somit ergibt sich

das eindimensionale Rohrreaktor-Modell

Stoffbilanz

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial z}(\rho v) \quad (3.35)$$

Mengenbilanz

$$\frac{\partial \rho_k}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial z}(\rho_k v) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D \frac{\partial \rho_k}{\partial z} \right) + \sum_{(r)} M_k \nu_{kr} w_r \quad (3.36)$$

Impulsbilanz

$$\frac{\partial(\rho v)}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{(\rho v)^2}{\rho} \right) - \frac{\partial P}{\partial z} + \rho g_z \quad (3.37)$$

Energiebilanz

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = - \rho c_p v \frac{\partial T}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial z} \right) + \rho T \left(\frac{\partial \hat{V}}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial t} + v \frac{\partial P}{\partial z} \right) + k_w (T_w - T) - \sum_{(r)} \Delta H_r w_r \quad (3.38)$$

Zustandsgleichung

$$\rho = \rho(P, T, z_k) \quad (3.39)$$

Randbedingungen

Die Randbedingungen am Ein- und Ausgang des Reaktors sind die von Dankwerts aufgestellten (3.13, 3.14, 3.31, 3.32) :

$$\begin{aligned} D \frac{\partial \rho_k}{\partial z} \Big|_{0+} &= v(\rho_k(0+) - \rho_{k0}) \\ \lambda \frac{\partial T}{\partial z} \Big|_{0+} &= \rho c_p v (T(0+) - T_0) \\ (\rho v) \Big|_{0+} &= j_0 \quad P(0+) = P_0 \quad z = 0 \quad t \geq 0 \end{aligned} \quad (3.40)$$

$$\frac{\partial \rho_k}{\partial z} \Big|_{L-} = \frac{\partial T}{\partial z} \Big|_{L-} = 0 \quad z = L \quad t \geq 0 \quad (3.41)$$

Es kann am Ausgang des Reaktors für den Massenstrom eine Ventilgleichung in der Form

$$j_z = f(P_a - P_o, \rho, y) \quad (3.42)$$

angegeben werden, wobei P_o den Druck nach dem Ventil, y die Ventileinstellungskoordinate und P_a den Druck an der Reaktorausgangsseite bedeuten.

Die Anfangsbedingungen lauten:

$$\rho_k(z, 0) = \rho_k^o(z)$$

$$T(z, 0) = T^o(z)$$

$$v_z(z, 0) = v^o(z) \quad \text{bzw.} \quad j(z, 0) = j^o(z) \quad t = 0, 0 \leq z \leq L. \quad (3.43)$$

Hierbei ist k_w eine auf die Einheitslänge und den ganzen Umfang des Rohres bezogene Wärmeübergangszahl, ΔH_r die Reaktionswärme der r -ten Reaktion.

Es ist zu bemerken, daß bei der Festlegung der Randbedingungen für P und j nur ein Wert am Eingang oder Ausgang des Reaktors angegeben werden kann.

Das eindimensionale Reaktormodell wird auch von Schumann /68/ behandelt. In seiner Arbeit werden einige spezielle Fälle wie z.B. Rohr mit flüssiger Phase, mit Gasphase unter Angabe des Rechenverfahrens aufgeführt.

Häufig kann man bei Gasströmungen oder besonders auch bei idealen Flüssigkeiten wegen des geringen Strömungswiderstandes und konstanten Druckes die Impulsbilanz vernachlässigen. Damit ergibt sich

das eindimensionale einfache Rohrreaktormodell

$$\frac{\partial c_k}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial z} (v c_k) + D \frac{\partial^2 c_k}{\partial z^2} + \sum_{(r)} \nu_{kr} w_r \quad (3.44)$$

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = - \rho c_p v \frac{\partial T}{\partial z} + \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + k_w (T_w - T) - \sum_{(r)} \Delta H_r w_r \quad (3.45)$$

mit den Randbedingungen:

$$D \frac{\partial c_k}{\partial z} = v (c(0+) - c_o) \quad z = 0 \quad t \geq 0 \quad (3.46)$$

$$\lambda \frac{\partial T}{\partial z} = \rho c_p v (T(0+) - T_o)$$

und Anfangsbedingungen:

$$\begin{aligned} c_k(z, 0) &= c^0(z) \\ T(z, 0) &= T^0(z) \end{aligned} \quad t = 0 \quad 0 \leq z \leq L \quad (3.47)$$

Berechnungsmethoden für das Konzentrations- und Temperaturprofil des stationären Modells enthalten die Arbeiten von Liu /43/, Coste, Rudd und Amundson /39/.

Rohrreaktor mit Pfropfenströmung

In vielen technischen Anlagen kann die Wirkung der axialen Stoffdiffusion und Wärmeleitung vernachlässigt werden, und zwar im Falle von großen Strömungsgeschwindigkeiten oder bei kleinen axialen Diffusionskoeffizienten. Bei gegebener Reaktorlänge L kann durch die Bodensteinzahl

$$B_o = vL/D_{ax} \quad (3.48)$$

ein Vergleich des Konvektiven mit dem Leitungsstrom gezogen werden. Dieser Wert wird in der Fachliteratur als Kriterium für die Vernachlässigung der Diffusion angesehen. Auf Grund der Untersuchungen von Adler und Vortmyer /29/ kann die Wirkung der Diffusion bei einer Bodensteinzahl $B_o \geq 10$ gänzlich vernachlässigt werden. In dem Fall $B_o \rightarrow \infty$, der von $B_o = 10$ praktisch nicht abweicht, wird von Pfropfenströmung gesprochen. Wenn der Reaktor mit Katalysator gefüllt ist, kann die Bodensteinzahl /2/ durch

$$B_o = 2 \frac{L}{d_{kat}}$$

bestimmt werden. Der kritische Wert der Bodensteinzahl wird in der Arbeit von Silge und Schmidt /30/ als $B_{okrit} = 100$ festgelegt. Sie stellen fest, daß bei der Untersuchung des dynamischen Modells das Kriterium einer Pfropfenströmung bei $B_{odyn} > B_{okrit}$ liegt.

Der allgemeinste eindimensionale Pfropfenströmungs-Rohrreaktor wird in der Arbeit von Gilles /9/ ausführlich behandelt. Er gibt in der Impulsbilanz den der örtlichen Impulsstromänderung entsprechenden Widerstand als stromabhängig an in der Form:

$$\frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{j^2}{\rho} \right) = R_w \frac{j^2}{2\rho d} \quad (3.49)$$

Hierbei sind $j = \rho v_z$ der Massenstrom oder die Impulsdichte, R_w der Widerstandsbeiwert, der empirisch bestimmt wird /66/, d der Durchmesser des Rohres. Unter Verwendung des Massenanteiles g_k in (2.14) erhält man

das eindimensionale Pfropfenströmungs-Rohrreaktormodell

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial z} j \quad (3.50)$$

$$\rho \frac{\partial g_k}{\partial t} = - j \frac{\partial g_k}{\partial z} + \sum_{(r)} M_k v_{kr} w_r \quad (3.51)$$

$$\frac{\partial j}{\partial t} = - R_w \frac{j^2}{2\rho d} - \frac{\partial P}{\partial z} \quad (3.52)$$

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = - \rho c_p \frac{\partial T}{\partial z} + \rho T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial t} + v_z \frac{\partial P}{\partial z} \right) + k_w (T_w - T) + \sum_{(r)} \Delta H_r w_r \quad (3.53)$$

$$\rho = \rho(P, T, g_k) \quad (3.54)$$

Randbedingungen:

$$\begin{aligned} g_k(0+) &= g_{k0}(t), \quad T(0+) = T_0(t), \quad j(0+) = j_0(t) \\ P(0+) &= P_0 \quad z = 0 \quad t \geq 0 \end{aligned} \quad (3.55)$$

Es ist möglich, auch die Ventilgleichung (3.42) in Abhängigkeit von der Anlage als Randbedingung zu verwenden.

Anfangsbedingungen:

$$g_k(z, 0) = g_k^0(z), \quad T(z, 0) = T^0(z), \quad j(z, 0) = j^0(z) \quad t = 0, \quad 0 \leq z \leq L. \quad (3.56)$$

In seiner Arbeit beschäftigt sich Gilles/8,9/weiterhin mit der Simulation des Reaktors nach dem Differenzenverfahren. Andere Simulationsverfahren, speziell die modale Simulation,

werden in den Arbeiten /19,71/ erörtert. Die weiteren Untersuchungen für volumbeständige und -unbeständige Reaktionen, wie z.B. die Berechnung der stationären Zustände, die Berechnung der Übergangsfunktion eines differentiellen Abschnittes, werden für ideale Flüssigkeiten und Gase auf Grund der linearisierten Bilanzgleichungen durchgeführt. Es wird auf die Berechnung der Bilanzgleichungen im Falle von Gasphasenreaktionen mit und ohne Beachtung der Impulsbilanz hingewiesen und das Regelungsproblem des Reaktors ausführlich behandelt.

Das Problem der Simulierung von Rohrreaktoren wird auch in dem Beitrag von Neumann /47/ diskutiert.

Bei idealen Gasen mit großen Strömungsgeschwindigkeiten und stark exothermer Reaktion muß die Impulsbilanz beachtet werden. Für diesen Fall untersucht Gilles /20/ in seiner Arbeit die Stabilität eines Rohrreaktors. Er verwendet die Impulsbilanz (3.37) unter Vernachlässigung äußerer Kräfte, in folgender Form:

$$\frac{\partial v}{\partial t} = -v \frac{\partial v}{\partial z} - \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial z} \quad (3.57)$$

Bei großen axialen Geschwindigkeiten, wenn Diffusion und Rückvermischung vernachlässigt werden können, besonders wenn es sich um ideale Flüssigkeiten handelt, kann auch der Druck im Reaktor als konstant angenommen werden. Damit gelangt man zu einem verhältnismäßig einfachen Modell, das von Bilous und Amundson /25/ als quasi isothermal bezeichnet wird. Wir nennen dieses Modell

das eindimensionale einfache Pfropfenströmungs-Reaktormodell

$$\frac{\partial c_k}{\partial t} = -v_z \frac{\partial c_k}{\partial z} + \sum_{(r)} \nu_{kr} w_r \quad (3.58)$$

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \rho c_p v \frac{\partial T}{\partial z} - k_w (T_w - T) - \sum_{(r)} \Delta H_r w_r \quad (3.59)$$

Die Randbedingungen lauten:

$$c(0+) = c_0(t), \quad T(0+) = T_0(t) \quad z = 0, t \geq 0 \quad (3.60)$$

Die Berechnung des nichtstationären Zustandes ist durch Simulierungsverfahren /8, 9, 19, 47/ ohne weiteres möglich. Für die Ermittlung des stationären Zustandes der Konzentrations- und Temperaturprofile sind numerische Lösungsmethoden der gewöhnlichen nichtlinearen Differentialgleichung bekannt /6, 31, 43/. Anhand des berechneten stationären Zustandes untersuchen Coste, Aris und Amundson /22/ die parametrische Empfindlichkeit des Reaktors. Die Stabilitätsuntersuchung des Reaktors (auch im Kreislaufbetrieb) ist in der Arbeit von Bilous und Amundson /25/, Blodgett /38/ enthalten.

Der adiabatische Rohrreaktor

Zahlreiche Arbeiten beschäftigen sich mit Reaktoren, bei denen mit der Umgebung kein Wärmeaustausch stattfindet /21, 22, 23, 25, 26/. Die allgemeinste Form des adiabatischen Modelles kann aus dem eindimensionalen Rohrreaktormodell (3.35 - 3.39) dadurch abgeleitet werden, daß in (3.38) $K_v = 0$ eingesetzt wird. Damit ergibt sich das "eindimensionale adiabatische Rohrreaktormodell". In der Fachliteratur behandelte adiabatische Rohrreaktor-Modelle sind wesentlich einfacher aufgebaut. In der Praxis können an dem adiabatischen Rohrreaktor-Modell im allgemeinen weitere Vereinfachungen vorgenommen werden. Es kann vorausgesetzt werden, daß die Gesamtdichte ρ und der Druck P entlang des Reaktors konstant sind, wodurch die Impulsbilanzgleichung entfällt. Damit erhält man

das eindimensionale einfache adiabatische Rohrreaktor-Modell

$$\frac{\partial c_k}{\partial t} = -v \frac{\partial c_k}{\partial z} + D \frac{\partial^2 c_k}{\partial z^2} + \sum_{(r)} \nu_{kr} w_r \quad (3.61)$$

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = -\rho c_p v \frac{\partial T}{\partial z} + \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} - \sum_{(r)} \Delta H_r w_r \quad (3.62)$$

Die Randbedingungen lauten gemäß (3.13) und (3.19) :

$$D \frac{\partial c_k}{\partial z} = v (c_k(0+) - c_{k0}) \quad z = 0 \quad t \geq 0 \quad (3.63)$$

$$\lambda \frac{\partial T}{\partial z} = \rho c_p v (T(0+) - T_0)$$

$$\frac{\partial c_k(L-)}{\partial z} = \frac{\partial T(L-)}{\partial z} = 0 \quad z = L \quad t \geq 0 \quad (3.64)$$

Die Anfangsbedingungen sind:

$$c_k(z, 0) = c_k^0(z) \quad T(z, 0) = T^0(z) \quad t = 0 \quad 0 \leq z \leq L. \quad (3.65)$$

Weitere Zusammenhänge können durch die Tatsache, daß bei endo- und exothermen Reaktionen durch den adiabatischen Charakter des Prozesses zwischen der Temperatur und der Konzentration eine eindeutige Beziehung besteht, festgestellt werden /30/.

$$c_k = \gamma_k \frac{\rho c_p}{H} (T - T_0) + c_{k0} \quad (3.66)$$

Durch diese Beziehung (3.66) wird die Lösung des Gleichungssystems im Falle einer einzigen chemischen Reaktion der Lösung einer Differentialgleichung entsprechen. Im Falle mehrerer Reaktionen ist ebenfalls eine Reduzierung der Zahl der Differentialgleichungen um eine Differentialgleichung möglich. Dieses Modell wird nicht nur bei leerem Strömungsrohr, sondern auch bei Festbettreaktoren verwendet /26, 59/. Im Falle von Gasphasen muß angenommen werden, daß die chemische Reaktion volumenbeständig ist. In den Arbeiten von van Heerden /23/ und von Raymond, Amundson /28/ wird das Modell im Falle einer exothermen Reaktion ersten Grades behandelt. In der erstgenannten Arbeit ist die Lösung der stationären Gleichungen für eine Gasströmung gegeben mit der Annahme $D = \lambda / \rho c_p$. Sie wird in Abhängigkeit von der Peclet'schen Zahl $Pe' = \rho v c_p L / \lambda$ auf der Ebene der dimensionslosen Koordinaten $\theta = T/T_0$ und $\xi = z/L$ analysiert und auf Grund der Ergebnisse mit dem Rührkesselreaktor verglichen. Raymond und Amundson stellten auf Grund der Arbeit von van Heerden /23/ in ihrem Beitrag /28/ fest, daß zu diesem Rohrreaktormodell mehr als ein sta-

tionären Zustand gehören kann mit stabilen oder instabilen Charakter. In zwei praktischen Fällen geben sie die Lösung des Differentialgleichungssystems des Modells, wodurch eine Untersuchung des Zeitverhaltens des Reaktors und der Stabilität der stationären Zustände möglich wird / 48, 49/.

Das mathematische Modell (3.61 - 3.64) wird von Marek und Hlaváček /26/ für den Festbettreaktor verwendet. Bei Reaktionen, die volumenbeständig und von beliebiger Ordnung sind, benutzen sie ein Rechenverfahren, das numerisch stabil, genau und relativ rasch ist. Dieses modifizierte Rechenverfahren von Runge-Kutta wird von ihnen ausführlich erörtert. Weiterhin geben sie einen Überblick der bekannten numerischen Lösungsverfahren. Im weiteren /32/ wird das normierte Gleichungssystem unter der Bedingung $D = \lambda / \rho_0 \rho_p$ auch in den extremen Fällen wie z.B. Pfropfenströmung $Pe \rightarrow \infty$ und vollständige Durchmischung $Pe \rightarrow 0$ bei der chemischen Reaktion Typ $A \rightarrow B$ m-ter Ordnung und einer Folgereaktion m- und n-ten Grades Typ $A \rightarrow B \rightarrow C$ gelöst und untersucht.

Für die Bestimmung der Bedingungen der Existenz und Eindeutigkeit der Lösungen für stationäre Zustände des Modells wurde eine Methode von Luss und Amundson /24/ entwickelt. Nach diesem Verfahren, das die Lösung eines Eigenwertproblems darstellt, kann bestimmt werden, wie in einem Reaktor mehrfache stationäre Zustände vermieden werden können.

Gupalo und Ryazantsev beschäftigten sich ebenfalls mit der Stabilität von stationären Zuständen in ihrem Beitrag /21/. Sie geben ein Kriterium für die Eindeutigkeit und Stabilität des stationären Zustandes an. Das Problem der Eindeutigkeit des stationären Zustandes wird auch von Luss behandelt /36/.

Wicke, Padberg und Arens /54/ untersuchen in einer Arbeit die thermische Stabilität des Festbettreaktors bei stark exothermer Reaktion. Es werden die Konzentrations- und Temperaturprofile ermittelt und auf Grund dessen die Wirkung der Strömungsgeschwindigkeit auf die Betriebszustände erörtert. Die Lösung des mathematischen Modells und damit die Berechnung des Einschwingvorganges enthält ein Beitrag von Lee /59/.

Eine wesentliche Vereinfachung bedeutet die Annahme einer

Pfropfenströmung, worüber bei größerer Bodensteinzahl $Bo > Bo_{krit}$ gesprochen wird [29], d.h. wenn die Wirkung der Diffusion vernachlässigt werden kann. Damit ergibt sich

das eindimensionale einfache adiabatische Pfropfenmodell

$$\frac{\partial c_k}{\partial t} = -v \frac{\partial c_k}{\partial z} + \sum_{(r)} \nu_{kr} w_r \quad (3.67)$$

$$\rho c_P \frac{\partial T}{\partial t} = -\rho c_P v \frac{\partial T}{\partial z} - \sum_{(r)} \Delta H_r w_r \quad (3.68)$$

Randbedingungen:

$$\begin{aligned} c_k(0, t) &= c_k^0(t) & z=0 & & t \geq 0 \\ T(0, t) &= T_0(t) \end{aligned} \quad (3.69)$$

Anfangsbedingungen:

$$\begin{aligned} c_k(z, 0) &= c_k^0(z) & t=0 & & 0 \leq z \leq L \\ T(z, 0) &= T^0(z) \end{aligned} \quad (3.70)$$

Der isotherme Rohrreaktor

Im Falle dieses Reaktortyps werden die Bilanzgleichungen unabhängig davon, ob es sich um ein Strömungsrohr oder einen Festbettreaktor handelt, die gleiche einfache Form erhalten. Die Voraussetzung der Isothermie für das dynamische System ist nur in dem Fall gesichert, wenn die Reaktionswärme $\Delta H_r = 0$ ist und wenn gleichzeitig keine Wärmeab- oder -zufuhr durch die Reaktorwand auftritt. Für den stationären Zustand kann die Erfüllung der Isothermie auch im Falle endo- oder exothermer Reaktionen durch entsprechenden Wärmeaustausch gesichert werden. Da eine Temperaturabhängigkeit ausgeschlossen ist, wird das mathematische Modell aus den Mengenbilanzgleichungen und aus der Impulsbilanz bestehen, man erhält

Das eindimensionale isotherme Rohrreaktor-Modell

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} = - \frac{\partial j}{\partial z} \quad (3.71)$$

$$\frac{\partial g_k}{\partial t} = -j \frac{\partial g_k}{\partial z} + D \frac{\partial^2 (g_k)}{\partial z^2} + \sum_{(r)} M_k \nu_{kr} w_r \quad (3.72)$$

$$\frac{\partial j}{\partial t} = -R_w \frac{j^2}{2\varrho d} - \frac{\partial p}{\partial z} \quad (3.73)$$

$$\varrho = \varrho(P, g_k, T)$$

Randbedingungen:

$$j(0, t) = j_0(t) \quad P(0+) = P_0 \quad z = 0 \quad t \geq 0 \quad (3.74)$$

$$D \frac{\partial (g_k)}{\partial z} = v_D (g_k(0+) - g_{k0})$$

$$\frac{\partial (g_k)}{\partial z} = 0 \quad z = L \quad t = 0 \quad (3.75)$$

Anfangsbedingungen:

$$\varrho(z, 0) = \varrho^0(z), \quad j(z, 0) = j^0(z), \quad g_k(z, 0) = g_k^0(z) \quad t = 0, \quad 0 \leq z \leq L. \quad (3.76)$$

In den meisten Fällen arbeiten die Anlagen unter konstantem Druck, und auch der Strömungswiderstand ist oft zu vernachlässigen. Unter diesen Umständen wird das System durch die Mengenbilanz charakterisiert, die am günstigsten mit Hilfe der Konzentration angegeben werden kann.

Das eindimensionale einfache isotherme Reaktormodell

$$\frac{\partial c_k}{\partial t} = -v_z \frac{\partial c_k}{\partial z} + D \frac{\partial^2 c_k}{\partial z^2} + \sum_{(r)} \nu_{kr} w_r \quad (3.77)$$

Randbedingungen:

$$D_k \frac{\partial c_k}{\partial z} = v(c_k(0-) - c_o) \quad z = 0, \quad \frac{\partial c_k}{\partial z} \Big|_{L-} = 0 \quad z = L \quad t \geq 0 \quad (3.78)$$

Anfangsbedingungen:

$$c_k(z, 0) = c_k^0(z) \quad t = 0 \quad 0 \leq z \leq L.$$

Die Lösung des Differentialgleichungssystems für den stationären Zustand ist in den Arbeiten von Mc. Ginnis /42/, Wissler /45/, Schmidt und Silge /30/, Mecklenburgh und Hartland /27/ enthalten. Die letzteren Verfasser berechnen das Modell mittels der Lösung der Differentialgleichung (3. 77) und auch durch die Zerlegung des Rohres in eine endliche Zahl von Abschnitten. Sie wählen eine bekannte Reaktion von beliebiger Ordnung und bestimmen das Konzentrationsprofil des Reaktors. Bei festgelegter Ausgangskonzentration wird die Länge des Rohres ermittelt. Die Ergebnisse werden verglichen und das iterative Rechenverfahren ausführlich dargestellt. In einer weiteren Arbeit /35/ wird die Ermittlung der Konzentration am Ausgang des Reaktors durch Approximierung des mathematischen Modells bei einer Reaktion von höherer Ordnung durchgeführt und eine Fehlerbetrachtung zu den Näherungsmodellen gegeben. Die Optimierung des Ertrages des Reaktors, der aus drei Abschnitten besteht (Vor-, Reaktions- und Ausführabschnitt), wird von Adler und Vortmyer /29/ untersucht. Für eine reversible Reaktion erster Ordnung wird der optimale Ertrag in Abhängigkeit von der Damköhlerschen Zahl $Da = Lk/v_o$ bzw. der Temperatur, in Abhängigkeit von der Bodensteinzahl bzw. der Diffusion betrachtet. Die Wirkung der Diffusion auf das Konzentrationsprofil wird in der Arbeit von Wissler /45/ untersucht. Einen Festbettreaktor mit der volumenbeständigen chemischen Reaktion zweiter Ordnung behandelt Lee /59/. In seinem Beitrag wird die partielle Differentialgleichung des mathematischen Modells mit Hilfe des Crank-Nicolson-Implizitverfahrens berechnet. Die Stabilität des Modells bei verschiedenen Typen von chemischen Reaktionen untersucht Simonyi /75/. Das eindimensionale isotherme Pfropfenströmungs-Reaktormodell wird von Koppel/44/ behandelt..

Festbettreaktor-Modelle

Die in Festbettreaktoren auftretenden Modellierungsprobleme sind wegen der Wechselwirkung des Katalysators und Massenstromes und wegen der Komplexität der Hydrodynamik wesentlich komplizierter als beim Strömungsrohr. Die exakte Beschreibung des Strömungsvorganges ist praktisch nicht möglich. Eine genaue Wiedergabe des physikalischen Vorganges würde einerseits zu einem in der Praxis kaum anwendbaren mathematischen Modell führen, andererseits würde bei der Lösung der mathematisch-rechentechnische Aufwand nicht mehr vertretbar sein. Eine Aufteilung der mathematischen Modelle ist bei Festbettreaktoren bedeutend schwieriger als beim Strömungsrohr. Es werden auch für Festbettreaktoren die oben angeführten ein- und zweidimensionalen Modelle verwendet, wobei die Vorgänge an der Fläche und innerhalb des Katalysatorkornes nicht beachtet werden. Entsprechend der Art der Annäherung an den wirklichen Vorgang können die üblichen Modelle im wesentlichen in Zellen- und Zweiphasenmodelle unterteilt werden/65/. Beide Methoden der Modellierung idealisieren den Reaktor, nur der Weg der Idealisierungsverfahren ist unterschiedlich.

Das Zellenmodell

Der Grundgedanke der Modellierung besteht aus einer Annäherung des Reaktors durch die den Katalysatorkorn-Zwischenvolumina entsprechenden, geordneten, miteinander durch Wärme- und Stoffaustausch gekoppelten Zellen/52, 63, 69/. Die einzelnen Zellen werden als elementare Rührkesselreaktoren betrachtet, die nicht nur mit den benachbarten Zellen, sondern auch mit der Katalysatorfläche im Stoff- und Wärmeaustausch stehen. Die Rührkessel sind insofern idealisiert, als in jeder Zelle eine vollständige Durchmischung angenommen wird. Die Anordnung der Rührkesselreaktoren bzw. Zellen ist zweidimensional (radial und axial) /Abb.3/. Es wird weiterhin angenommen, daß an der Katalysatorfläche bzw. im Inneren des Katalysators chemische Reaktionen stattfinden. Der Stoff- und Wärmeaustausch an der Katalysatorfläche wird durch den inneren Zustand des Katalysators und der

Umgebung bestimmt. Es müssen die Mengen- und Wärmebilanzgleichungen für das Innere des Katalysatorkorns aufgestellt und gelöst werden. Die Lösung der Gleichungen und das Stabilitätsproblem des stationären Zustandes sind in der Fachliteratur eingehend behandelt worden /24,36,37,46,56,57,60,61,63/. Für ein Katalysatorkorn sind die Bilanzgleichungen in sphärischen Koordinaten gegeben :

$$\alpha \frac{\partial c}{\partial t} = D_K \nabla^2 c + \sum_{(r)} \nu_{kr} w_r = D_K \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial c}{\partial r} \right) - \sum_{(r)} \nu_{kr} w_r \quad (3.80)$$

$$\rho_K C_K \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_K \nabla^2 T - \sum_{(r)} \Delta H_r w_r = \lambda_K \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial T}{\partial r} \right) - \sum_{(r)} \Delta H_r w_r. \quad (3.81)$$

Hierbei bezeichnet α das freie Teilvolumen des Korns, C_K die molare Wärmekapazität; der Index K bezieht sich auf das Katalysatorkorn.

Die Randbedingungen sind

$$\frac{\partial T}{\partial r} = \frac{\partial c}{\partial r} = 0 \quad r = 0 \quad (3.82)$$

$$D_K \frac{\partial c}{\partial r} = k_c (c_o - c(F)) \quad r = R$$

$$\lambda_K \frac{\partial T}{\partial r} = k_T (T_o - T(F)) \quad r = R, \quad (3.83)$$

wobei $c(F) = c(R-)$ und $T(F) = T(R-)$

$c_o = c_o(t)$ und $T_o = T_o(t)$ bedeuten,

k_c die Stoffübergangszahl, k_T die Wärmeübergangszahl ist.

Die Anfangsbedingungen lauten :

$$\begin{aligned} c(r,0) &= c^0(r) \\ T(r,0) &= T^0(r) \end{aligned} \quad t = 0, \quad 0 \leq r \leq R. \quad (3.84)$$

Das mathematische Modell wird für eine allgemeine Zelle aufgestellt bei einer bestimmten Anordnung der Zellen. Mc. Guire und Lapidus geben in ihrer Arbeit /63/ die ausführliche Ableitung des Zellenmodells eines Rohrreaktors mit kugelförmigen Kata-

lysatorkörnern an. Die Zelle wird mit dem Index ij bezeichnet, wobei i die in der Axialrichtung und j die in der radialen Richtung betrachtete Schicht der Katalysatorkörner bedeutet /Abb.3/ ;

$i = 1, 2, \dots, N$ ($N = \frac{L}{d_K}$) und davon abhängig, ob i eine gerade oder ungerade Zahl ist, wird

$j = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots, M$ oder

$j = 1, 2, \dots, M$ ($2M = \frac{d}{d_K}$),

wobei L die Reaktorlänge, d der Rohr- und d_K der Korndurchmesser ist.

Die Bilanzgleichungen, die die Strömung des Stoffes und dadurch die Verbindung der Zellen darstellen, gibt Mc. Guire in folgender Form an :

$$\frac{(j-3/4) \cdot c_{(i-1, j-1/2)} + (j-1/4) \cdot c_{(i-1, j+1/2)}}{2j-1} - c_{ij} - \frac{6k_c(1-\varepsilon)}{v\varepsilon} (c_{ij} - c_{ij}(F)) = \frac{dc_{ij}}{dt} \quad (3.85)$$

$$\frac{(j-3/4) T_{(i-1, j-1/2)} + (j-1/4) T_{(i-1, j+1/2)}}{2j-1} - T_{ij} - \frac{6k_T(1-\varepsilon)}{v\rho c_p \varepsilon} (T_{ij} - T_{ij}(F)) = \frac{dT_{ij}}{dt} \quad (3.86)$$

Der Wärmeaustausch an der Wand des Rohres mit der Umgebung wird berechnet, der für die M -te Schicht folgendermaßen lautet :

$$\frac{(M-3/4) T_{(i-1, M-1/2)} + (M-1/4) T_{(i-1, M+1/2)}}{2M-1} = T_{i, M} + k_{Wi}$$

$$(T_{Wi j} - T_{iM}) - \frac{6k_c(1-\varepsilon)}{v\rho c_p \varepsilon} (T_{iM} - T_{iM}^{(F)}) = \frac{dT_{iM}}{dt} \quad (3.87)$$

wobei

$$k_{Wi} = \frac{2Mk_W}{\rho c_p v(2M-1)} \quad i \text{ ist eine gerade Zahl} \quad (3.88)$$

$$k_{Wi} = \frac{2Mk_W}{\rho c_p v(M-1/4)} \quad i \text{ ist eine ungerade Zahl.}$$

Hierbei bedeuten k_W die Wärmeübergangszahl an der Wand, ρ die Dichte des Stoffes, c_p die molare Wärmekapazität, ε das relative Zwischenkornvolumen, T_W die Wandtemperatur, $T_{ij}(F)$ und $c_{ij}(F)$ die Temperatur bzw. Konzentration an der Fläche des Katalysatorkorns.

Die Randbedingungen lauten :

$$\begin{aligned} c(0, j, t) &= c_0(t) && \text{am Reaktoreingang} \\ T(0, j, t) &= T_0(t) \\ T_W(i, M, t) &= T_W && \text{an der Reaktorwand} \end{aligned} \quad (3.89)$$

Die Anfangsbedingungen sind :

$$\begin{aligned} c(i, j, 0) &= c^0 \\ T(i, j, 0) &= T^0 \end{aligned} \quad (3.90)$$

Die Bilanzgleichungen (3.80, 3.81, 3.85, 3.86) mit den zusätzlich für die Wand aufgestellten Wärmebilanzen (3.87, 3.88) und mit den Randbedingungen (3.82, 3.83, 3.89) liefern das mathematische Modell.

Mo. Guire und Lapidus behandeln in ihrer Arbeit auch die nu-

merische Berechnung der Bilanzgleichungen, für eine Reaktion erster Ordnung. Eine Vereinfachung des Modells tritt ein, wenn die chemische Reaktion an der Katalysatorfläche stattfindet. Leder und Butt bestimmen in ihrem Beitrag /52/ die Übertragungsfunktion des eindimensionalen Zellenmodelles.

Zweiphasenmodelle

In Zweiphasenmodellen ist der Reaktorquerschnitt mit zwei Phasen - mit dem Katalysator und dem Reaktanden - homogen ausgefüllt. Das freie Volumen wird durch das relative Zwischenkornvolumen bestimmt. Dementsprechend kann der radiale Reaktorquerschnitt in zwei Bereiche aufgeteilt werden. Der eine ist der des Katalysators und wird mit K bezeichnet, der andere ist der freie Strömungsbereich F . Eine wesentliche Eigenschaft des Modells ist, daß über den Zustand des einzelnen Kornes keine Angabe gemacht werden kann. Die Größen sind stetig im Raum und besitzen in jedem Punkt des radialen Querschnittes den gleichen Wert. Da der Katalysator den Querschnitt homogen ausfüllt, treten keine Temperatur- und Konzentrationsgradienten auf. Je nachdem, ob die Reaktion und Diffusion in dem Katalysator oder an der Fläche des Katalysators durch für die Kontaktschicht aufgestellte zusätzliche Bilanzgleichungen in Betracht gezogen wird oder nicht, erhält man unterschiedliche Modelle; das Zweiphasen- und Einphasenmodell. Diese Bezeichnungen beziehen sich ausschließlich auf Festbettreaktoren.

In Zweiphasenmodellen sind, wie oben bereits erwähnt wurde, die Bilanzgleichungen für die Katalysatorphase in dem mathematischen Modell enthalten. Die aus der Fachliteratur bekannten Modelle /50, 51, 58, 70, 71/ setzen einen homogenen radialen Querschnitt des Modells voraus. Dies bedeutet, daß kein radialer Transport der Wärme oder Stoffe auftritt, und daß die Zustandsvariablen nur von der axialen Raumkoordinate abhängen. Auch wenn der Reaktor nicht adiabatisch arbeitet, d. h., wenn ein Wärmetransport durch die Wand stattfindet,

wird der radiale Reaktorquerschnitt homogen bleiben und der Wärmeaustausch mit der Umgebung durch einen Term an der Reaktorwand dargestellt. Der radiale Querschnitt des Reaktors besteht in Falle von porösen Körnern aus drei Bereichen. Ein Teil des Katalysatorbereiches wirkt aktiv in dem Prozeß durch Diffusion, Wärmeleitung und chemische Reaktionen mit. Dieser aktive Bereich, der das freie Volumen des porösen Katalysators darstellt, wird durch die Zustandsgrößenwerte des Katalysators (c_K, T_K) bezeichnet. Die Diffusion und die Rückvermischungseffekte werden durch den effektiven Diffusionskoeffizienten D_{eff} zusammengefaßt. Ein allgemeines, auf alle möglichen Vorgänge eingehendes mathematisches Modell ist aus der Fachliteratur nicht bekannt, es werden nur vereinfachte spezielle Fälle (mit der Reaktion $A \rightarrow B$) behandelt. Trotz der unterschiedlichen Annahmen ist ein gemeinsamer Zug aller mathematischen Zweiphasenmodelle, daß sie die Bilanzgleichungen für den Strömungsbereich sowie für den Katalysatorbereich beinhalten. Es werden im folgenden einige Modelle aus der Fachliteratur aufgeführt.

Die allgemeinste Form eines Pfropfenströmungsreaktors behandeln Gilles, Lübeck und Zeitz /71/ in ihrem Beitrag. Dieses Modell teilt den Querschnitt des Reaktors in drei Bereiche auf. Es wird angenommen, daß in dem einen Bereich, dem sogenannten ruhenden Bereich F_R , in dem die chemische Reaktion abläuft, keine konvektiven Ströme existieren. Dieser ruhende Bereich ist ein Teil der freien Fläche. Durch die restliche freie Fläche F_S hindurch fließt Pfropfenströmung. Die beiden freien Teilflächen stehen miteinander in Stoff- und Wärmeaustausch. Die Verfasser gelangen zu dem folgenden mathematischen Modell:

Das einfache Zweiphasen-Pfropfenströmungsmodell

$$\frac{\partial c_K}{\partial t} = D_{eff} \frac{\partial^2 c_K}{\partial z^2} + \frac{1-\varepsilon^*}{\varepsilon^*} w (T_K, c_K) - b_1 (c_K - c_G) \quad (3.91)$$

$$(\rho c_P)^* \frac{\partial T_K}{\partial z} = \lambda_{\text{eff}} \frac{\partial^2 T_K}{\partial z^2} + (-\Delta H) \frac{1-\varepsilon^*}{\varepsilon^*} w(T_K, c_K) - a_1(T_K - T_G) - a_2(T_K - T_W) \quad (3.92)$$

$$\frac{\partial c_G}{\partial t} = -v \frac{\partial c_G}{\partial z} - \gamma b_1(c_G - c_K) \quad (3.93)$$

$$(\rho c_P)_G \frac{\partial T_G}{\partial t} = -v(\rho c_P)_G \frac{\partial T_G}{\partial z} - \gamma a_1(T_G - T_K) - a_3(T_G - T_W) \quad (3.94)$$

Randbedingungen:

$$\frac{\partial c_K}{\partial z} = \frac{\partial T_K}{\partial z} = 0 \quad z = 0, \quad z = L \quad t \geq 0 \quad (3.95)$$

$$c_G(0, t) = c_0(t) \quad T_G(0, t) = T_0(t).$$

Anfangsbedingungen:

$$c_K(z, 0) = c_K^0(z) \quad c_G(z, 0) = c_G^0(z) \quad t = 0 \quad 0 \leq z \leq L \quad (3.96)$$

$$T_K(z, 0) = T_K^0(z) \quad T_G(z, 0) = T_G^0(z)$$

Hierbei sind $\varepsilon^* = \frac{F_R}{F_R + F_K}$, F_K die Katalysatorfläche, D_{eff}

der effektive axiale Diffusionskoeffizient, $w(T_K, c_K)$ die auf das Katalysatorvolumen bezogene Reaktionsgeschwindigkeit, $\gamma = F_R/F_S$, b_1 und a_1 sind Stoff- bzw. Wärmeaustauschkoeffizienten und

$$(\rho c_P)^* = (\rho c_P)_G + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} (\rho c_P)_K$$

Es wird die Simulation des Modelles mittels der modalen Simulation gezeigt. Eine praktische Anwendung des Modells ist bis jetzt nicht bekannt.

Das einfache Zweiphasen-Pfropfenströmungs-Rohrreaktormodell wird auch von Liu, Aris und Amundson behandelt /51/. Sie setzen voraus, daß in dem Katalysator keine Diffusionseffekte auftreten, und daß die chemische Reaktion, die irreversibel und ersten Grades ist, an der Fläche des Katalysators stattfindet. Auch die Wärme- und Stoffübergangswiderstände sind an der Katalysatorfläche konzentriert. Es handelt sich hierbei um ideale Gase, und mit Hilfe des allgemeinen Gasgesetzes werden statt der Konzentration die Partialdrücke eingeführt. Es wird angenommen, daß die Strömungsgeschwindigkeit konstant ist, da die chemische Reaktion $A \rightarrow B$ volumenbeständig ist. Die Verfasser geben das mathematische Modell in folgender Form an:

$$\alpha \rho_F \frac{\partial p_F}{\partial t} = - \rho_K S_K k_P P_F + \frac{6k_S}{d_K} (P - P_F) \quad \text{(Gasphase)} \quad (3.97)$$

$$\rho_K c_K \frac{\partial T_F}{\partial t} = - \rho_K S_K k_P P_F \Delta H + \frac{6k_W}{d_K} (T - T_F) \quad (3.98)$$

$$\frac{\epsilon \rho}{MP} \frac{\partial P}{\partial t} = v \frac{\epsilon \rho_G}{MP} \frac{\partial P}{\partial z} + k_s (P_F - P) \quad \text{(Kontaktphase)} \quad (3.99)$$

$$(\rho c_P)_G \frac{\partial T}{\partial t} = - (\rho c_P)_G v \frac{\partial T}{\partial z} + k_w (T_F - T) - \frac{4k_{KM}}{d \alpha \beta k_w} (T - T_w) \quad (3.100)$$

Randbedingungen :

$$\begin{aligned} P(0, t) &= P_0(t) \\ T(0, t) &= T_0(t) \end{aligned} \quad z = 0 \quad t \geq 0 \quad (3.101)$$

Anfangsbedingungen :

$$\begin{aligned} P(z, 0) &= P^0(z) & T(z, 0) &= T^0(z) & t &= 0 & 0 \leq z \leq L \\ P_F(z, 0) &= P_F^0(z) & T_F(z, 0) &= T_F^0(z) \end{aligned} \quad (3.102)$$

Der Index K bezieht sich auf den Bereich des Katalysators, F auf den Bereich des freien Volumens des Katalysators, der durch das relative, freie Volumen α berechnet wird. Der Index G bezieht sich auf das strömende Medium bzw. auf das

Zwischenkornvolumen, das durch das relative Zwischenkornvolumen ϵ in Betracht gezogen wird. Die Bedeutung der weiteren Bezeichnungen :

M	Molgewicht der Gasmischung
P	Totaldruck
S_K	spezifische Fläche des Katalysators
k	Koeffizient der Reaktionsgeschwindigkeit
k_s	Stoffübergangskoeffizient
k_w	Wärmeübergangskoeffizient
k_{KM}	Wärmedurchgangszahl an der Wand des Reaktors
d_K	Korndurchmesser
d	Rohrdurchmesser
B	Katalysatorfläche in der Volumeneinheit

In den Arbeiten /50, 51/ untersuchen die Verfasser auf Grund der Bilanzgleichungen (3.97-3.102) das instationäre Verhalten der adiabatischen und nichtadiabatischen Reaktoren. Auf Grund des stationären Modells werden die stabilen Zustände des Reaktors und die Bedingungen der Eindeutigkeit der Lösungen ermittelt. Sie treffen die wichtige Feststellung, daß die Temperatur- und Konzentrationsprofile durch die Anfangs- und Randbedingungen eindeutig definiert sind. Die Berechnung des Einschwingvorganges, die Lösung des partiellen Differentialgleichungssystems, wurde mittels des Charakteristiken-Verfahrens durchgeführt. Aus den aufgeführten Bilanzgleichungen kann das mathematische Modell des adiabatischen Pfropfenströmungs-Rohrreaktors durch Einsetzen von $k_{KM} = 0$ erhalten werden /50/.

Ein adiabatisches Modell wird von Luss und Amundson /53/ für einen Gegenstrom-Zweiphasen-Extraktionsrohrreaktor verwendet. Sie erörtern die Berechnung der stationären Zustände und demonstrieren sie an Hand eines Beispiels.

Das adiabatische Zweiphasen-Modell wird auch von Liu und Amundson /58/ untersucht. In ihrem Modell treten die axiale Diffusion und Wärmeleitung in den Bilanzgleichungen der Zwischenkornvolumina auf. Durch den effektiven Diffusionskoeffi-

zienten werden alle Vermischungseffekte in Betracht gezogen.

Das adiabatische Zweiphasen-Modell

$$\frac{\alpha S_F}{MP} \frac{\partial P_F}{\partial t} = \frac{6k_s}{d_K} (P - P_F) - \int_K S_K k P_F \quad (3.103)$$

$$S_K c_K \frac{\partial T_F}{\partial t} = - \int_K S_K k P_F \Delta H + \frac{6k_w}{d_K} (T - T_F) \quad (3.104)$$

$$\frac{\varepsilon \rho_G}{MP} \frac{\partial P}{\partial t} = - v \frac{\varepsilon \rho_G}{MP} \frac{\partial P}{\partial z} + \frac{\varepsilon \rho_G}{MP} D_{\text{eff}} \frac{\partial^2 P}{\partial z^2} + Bk_s (P_F - P) \quad (3.105)$$

$$(\rho c_P)_G \frac{\partial T}{\partial t} = - (\rho c_P)_G v \frac{\partial T}{\partial z} + \varepsilon \lambda_{\text{eff}} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + Bk_w (T_F - T) \quad (3.106)$$

Randbedingungen :

$$D_{\text{eff}} \frac{\partial P}{\partial z} = v(P - P_0(t))$$

$$\lambda_{\text{eff}} \frac{\partial T}{\partial z} = (\rho c_P)_G v (T - T_0(t)) \quad z = 0 \quad t \geq 0$$

$$\frac{\partial P}{\partial z} = \frac{\partial T}{\partial z} = 0 \quad z = L \quad t \geq 0 \quad (3.107)$$

Anfangsbedingungen :

$$\begin{aligned} P_F(z, 0) &= P_F^0(z) & T_F(z, 0) &= T_F^0(z) \\ P(z, 0) &= P^0(z) & T(z, 0) &= T^0(z) \end{aligned} \quad t = 0 \quad 0 \leq z \leq L \quad (3.108)$$

Es wird der Einschwingvorgang durch ein numerisches Verfahren berechnet und die Wirkung der axialen Geschwindigkeit und des Diffusionskoeffizienten auf die Temperatur- und Konzentrationsprofile im Falle des ein- und mehrstationären Zustandes untersucht. Der Einschwingvorgang des gleiches Modells

wird von Lee /59/ durch die quasilinearisierten Gleichungen mittels des Crank-Nicolson-Verfahrens berechnet. Mit der Lösung des Differentialgleichungssystems beschäftigen sich Schilsoh, Amundson /74/ und Liu /43/.

In zahlreichen Fällen wird der katalytische Festbettreaktor durch Einphasen-Modelle berechnet /26, 32, 54, 59, 62, 66, 67/. Im Gegensatz zum Zweiphasen-Modell wird hier die Festphase des Katalysators durch die Bilanzgleichungen nicht berücksichtigt, und dadurch können die mathematischen Modelle der eindimensionalen Strömungsrohrreaktoren verwendet werden. Die Kontaktschicht hat ihre Wirkung in der axialen Vermischung und Wärmeleitung durch den effektiven Diffusionskoeffizienten D_{eff} und die effektive Wärmeleitfähigkeit λ_{eff} . Es wird angenommen, daß die chemische Reaktion an der Fläche des Katalysators stattfindet. Die Modelle können in ein- und zweidimensionale aufgeteilt werden.

Mit der numerischen Lösung der stationären Modellgleichungen eines zweidimensionalen Modells für den adiabatischen Fall beschäftigen sich Richarz und Lattmann /67/. In ihrem zweidimensionalen Modell wird die axiale Diffusion und Wärmeleitung vernachlässigt. Das Modell, das auch von Hawthorn, Ackermann und Nixon /66/ mit einigen Abänderungen behandelt wird, kann aus den Bilanzgleichungen (3.5 - 3.8) abgeleitet werden. Es werden für die praktische Berechnung der in den Bilanzgleichungen enthaltenen Koeffizienten wertvolle Hinweise gegeben. Die Lösungsmethoden des stationären Modells werden auch in der Arbeit von Froment /62/ behandelt. In einem weiteren Beitrag /64/ berechnet er an Hand eines Pfropfenströmungs-Modells die Temperaturprofile und vergleicht sie mit den bei dem eindimensionalen Modell erhaltenen.

Die Einphasen-Modelle, die für Festbettreaktoren aufgestellt bzw. verwendet werden, entsprechen den unter den Strömungsrohr-Modellen aufgeführten. Aus diesem Grunde erübrigt sich eine wiederholte Aufführung der Gleichungen. Die Bezeichnung der Einphasen-Modelle entspricht den in dem Strömungsrohr aufgeführten.

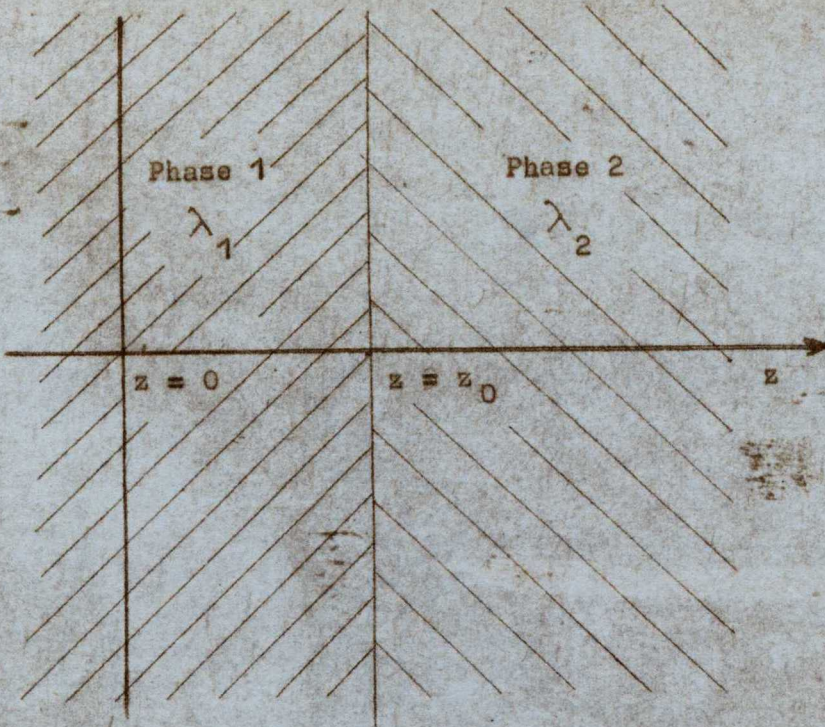


Abbildung 1

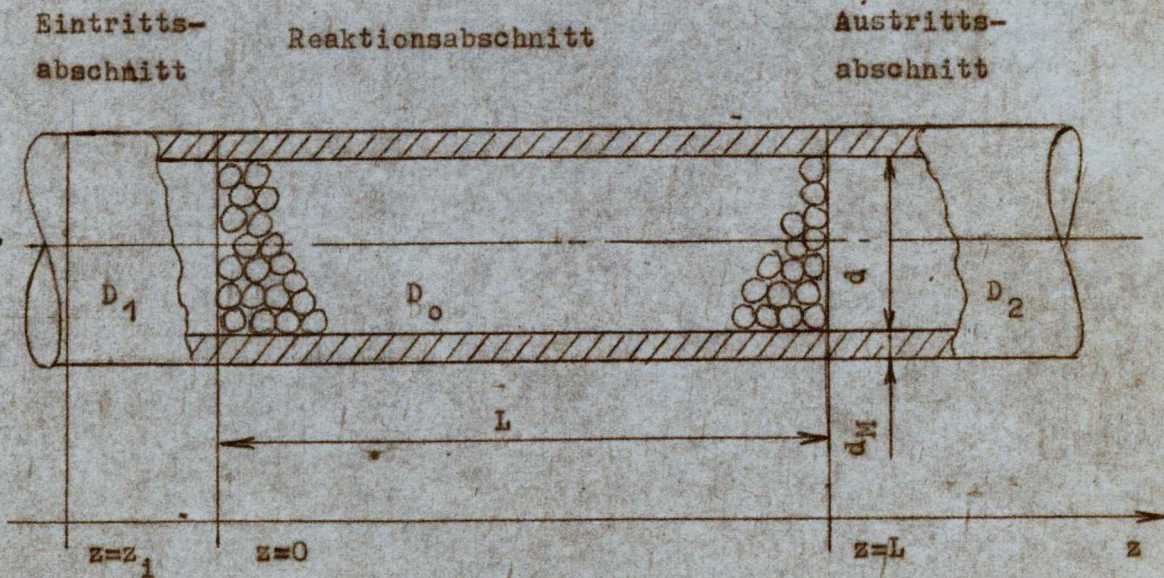


Abbildung 2

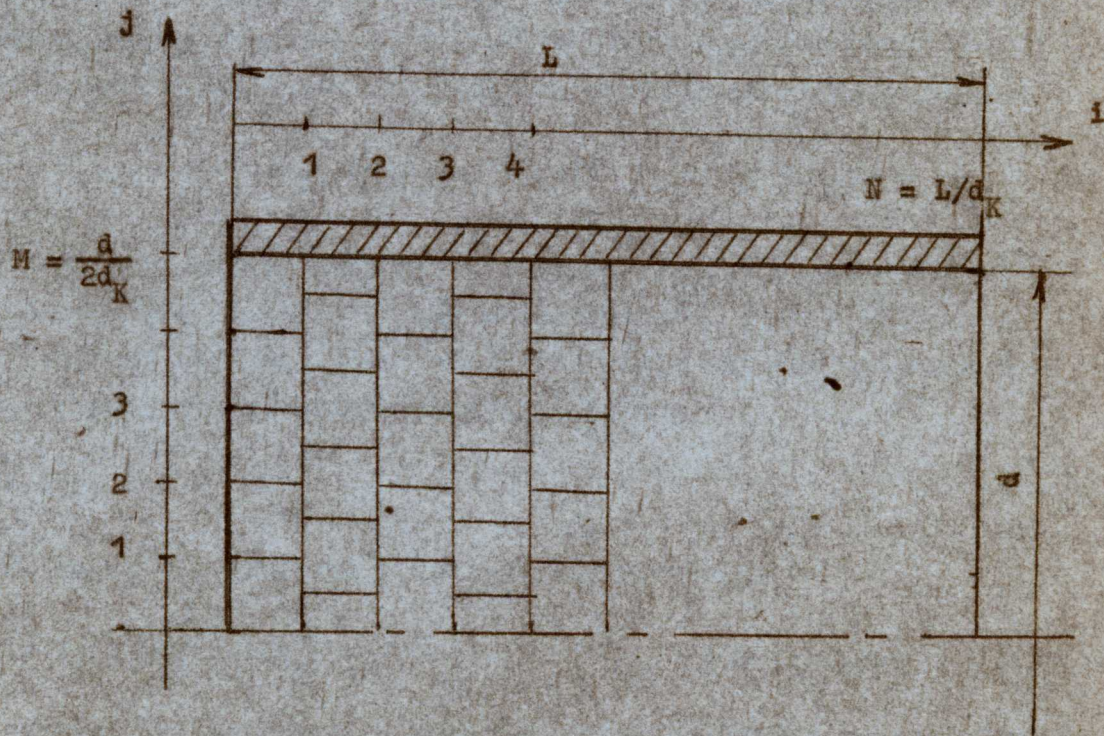
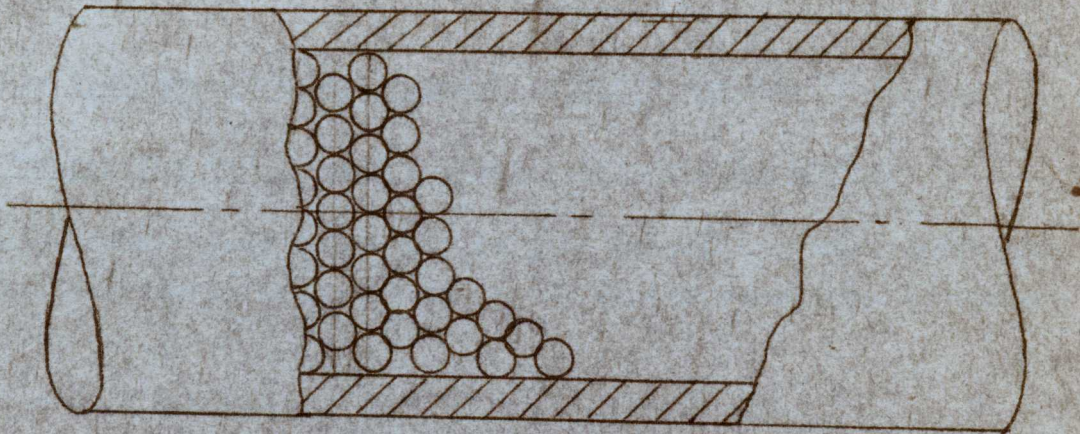


Abbildung 3

Teil IV

Die Bestimmung von Grenzyklen in Rohrreaktoren

Grenzyklen in Systemen mit konzentrierten Parametern

Das nichtlineare System ist in ganz allgemeiner Form durch die Vektordifferentialgleichung in dem Zustandsraum bzw. Bewegungsraum

$$\dot{\bar{x}} = \bar{F}(\bar{x}, \bar{u}, t) \quad (4.01)$$

gegeben, wobei $\bar{u} = \bar{u}(t)$ den Störungsvektor bedeutet, \bar{x} ein Spaltenvektor der Variablen x_i und \bar{F} der Spaltenvektor der nichtlinearen Funktionen $f_i(\bar{x}, \bar{u}, t)$ ist. Die Gleichung (4.01) entspricht einem System von skalaren Differentialgleichungen:

$$\dot{x}_i = f_i(x_1, x_2, \dots, x_n, u_1, u_2, \dots, u_n, t) \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (4.02)$$

Im weiteren sollen autonome Systeme untersucht werden. Sie sind freie Systeme $u_i(t) = 0$ und zeitinvariant $f_i = f_i(\bar{x})$, d.h. f_i enthält die Zeit nicht explizit. Damit ist das autonome System durch die Vektordifferentialgleichung

$$\dot{\bar{x}} = f(\bar{x}) \quad (4.03)$$

oder durch die skalaren Differentialgleichungen

$$\dot{x}_i = f_i(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (4.04)$$

bestimmt. Das System wird auch "Dynamisches System n-ter Ordnung" genannt.

Es wird angenommen, daß das dynamische System (4.03) den Cauchy-Peanoschen Existenz- und Eindeutigkeitssatz global erfüllt. Dies bedeutet, daß die Lösung im gesamten Wertebereich der Anfangsgrößen eindeutig ist und existiert. Die Anfangsgrößen sind durch den Anfangswert \bar{x}_0 und den Anfangszeitpunkt t_0 gegeben.

Das dynamische System mit zwei Freiheitsgraden wurde in der Fachliteratur ausführlich behandelt /76-81/. Das System ermöglicht eine weitgehend anschauliche Darstellung der Lösungen und auch die Untersuchung der Eigenschaften von Grenzzyklen. Das System wird durch die Gleichung (4.04) mit $n = 2$ in folgender Form gegeben:

$$\begin{aligned}\dot{x} &= F(x,y) \\ \dot{y} &= H(x,y),\end{aligned}\tag{4.05}$$

Es seien $x \in P$ und $y \in Y$ ein begrenztes Gebiet $G = P \cup Y$, wo die Funktionen $F(x,y)$ und $H(x,y)$ stetig und differenzierbar sind; weiterhin ist im Bereich G die Eindeutigkeit und Existenz der Lösung von (4.05) gesichert. Die Lösungen des Differentialgleichungssystems sind Phasentrajektorien mit den Anfangswerten $P(x_0, y_0)$, die mit $t > t_0$ entweder in singulären Punkten enden, oder sich einer geschlossenen isolierten Halbtrajektorie annähern, oder keinen Grenzpunkt haben /79/. Der Charakter der singulären Punkte wird an Hand des linearisierten Gleichungssystems durch Bestimmung der Eigenwerte der Ljapunovschen Matrix untersucht. Die isolierten geschlossenen Halbtrajektorien werden Grenzzyklen genannt, sie sind periodische Lösungen:

$$\begin{aligned}x(t) &= x(t+T) \\ y(t) &= y(t+T).\end{aligned}\tag{4.06}$$

Wenn das System im ganzen grob ist /76/ und eine periodische Lösung existiert, so ist diese Lösung ein Grenzzyklus. Andere periodische Lösungen - Zentren (Wirbel) - können nur in nicht-groben Systemen auftreten, woraus folgt, daß diese Lösungen zu Bifurkationswerten gehören., die einen mindestens um eine Dimension niedrigeren Bereich als G darstellen.

Die praktische Bedeutung dieser Feststellung liegt darin, daß mit Hilfe der Ljapunovschen Matrix beurteilt werden kann, ob die aufgesuchte periodische Lösung nur ein Grenzzyklus oder auch ein Zentrum sein kann. Weiterhin ist zu bemerken, daß die periodischen Lösungen des nichtgroben Systems spezielle Fälle sind, die bei kleinen Änderungen des Systems bzw. Systemparameters nicht mehr existieren.

Die Stabilität des Grenzzyklus wird im Sinne von Ljapunov definiert. Die Bedingungen der Stabilität können an Hand der ersten Näherung des Systems (4.05)

$$\frac{\partial \xi}{\partial t} = \frac{\partial F}{\partial x} \xi + \frac{\partial F}{\partial y} \eta$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = \frac{\partial H}{\partial x} \xi + \frac{\partial H}{\partial y} \eta \quad (4.07)$$

mit Hilfe der Eigenwerte der Matrix

$$J = \begin{pmatrix} \frac{\partial F}{\partial x} & \frac{\partial F}{\partial y} \\ \frac{\partial H}{\partial x} & \frac{\partial H}{\partial y} \end{pmatrix} \quad (4.08)$$

bestimmt werden. Eine andere Möglichkeit bietet sich in der Anwendung der direkten Methode von Ljapunov /77,82/.

In einem groben System können nur stabile oder instabile, aber keine halb stabilen Grenzzyklen auftreten /76/.

Es sollen einige Sätze, die auch für Systeme mit höheren Freiheitsgraden gelten und wichtige Eigenschaften des Grenzzyklus bezeichnen, aufgeführt werden:

Satz 1: Für die Menge der Grenzzykluspunkte G_Z gilt, daß für jeden beliebigen Punkt

$$\bar{x}^* = \bar{x}^*(t_0 + T_1, \bar{x}_0, t_0)$$

auf der positiven Halbtrajektorie $\bar{x} = x(t, x_0, t_0)$ immer $T_2 > T_1$ angegeben werden kann, so daß, wenn

$$\bar{x}(t_0 + T_1, x_0, t_0) - \bar{x}(t, \bar{x}_0, t_0) = \varepsilon \text{ ist,}$$

die Bedingung

$$x(t_0 + T_2, x_0, t_0) - \bar{x}(t, \bar{x}_0, t_0) < \varepsilon$$

erfüllt wird. Diese Definition der Punktmenge des Phasenbereiches G_Z beinhaltet auch die Periodizität der Bewegung.

Satz 2: Die Menge der Grenzzykuspunkte G_Z enthält keine singulären Stellen.

Satz 3: Die Menge G_Z ist geschlossen.

Satz 4: Ist $x \in G_Z$, so gehören alle Punkte der $x(t, x)$ Halbtrajektorie auch zu dem Bereich des Grenzzyklus.

Satz 5: Jeder Punkt eines Grenzzyklus ist ein Häufungspunkt für die positive und auch für die negative Halbtrajektorie.

Der Beweis der Sätze 1 - 5 ist in /79/ enthalten.

Eine ausführliche Behandlung von Grenzzyklen in mehrdimensionalen Systemen ($n > 2$) ist nicht bekannt, die Fachliteratur beschränkt sich auf die Untersuchung von Systemen mit zwei Freiheitsgraden /76, 77, 79/. Der Grund dafür liegt darin, daß jene durch ihre singulären Stellen, Grenzzyklen und Trajektorienfelder einfach zu analysieren sind. Für Systeme mit zwei Freiheitsgraden ist die Veranschaulichung der mathematischen Probleme an der Phasebene leicht möglich, demgegenüber besteht diese Möglichkeit bei höheren Freiheitsgraden kaum oder gar nicht. Viele Zusammenhänge, die im zweidimensionalen Fall aufgestellt werden können, gelten nicht mehr bei Systemen höherer Ordnung. Diese Zusammenhänge bzw.

Gesetze, die die Untersuchungen vereinfachen, lassen sich auf die wichtige Eigenschaft der Trajektorien zurückführen, daß sie die Phasenebene in zwei fremde Gebiete, Teilflächen teilen. Im dreidimensionalen Fall ist die Veranschaulichung der singulären Punkte und Grenzzyklen wesentlich schwieriger, aber noch durchführbar /84, 85, 86/. Da die Grenzzyklen in dynamischen Systemen einen besonderen Zustand, den Zustand der Schwingung, darstellen, der in vielen praktischen Fällen unerwünscht, in anderen hingegen den erstrebten Zustand bedeutet, muß den Existenzbedingungen bzw. den Ermittlungsverfahren eine große Bedeutung beigemessen werden.

Existenzbedingungen, Ermittlungsverfahren von Grenzzyklen

Eine für alle Systeme beliebiger Ordnung gültige Existenzbedingung des Grenzzyklus ist nicht bekannt /76/. Für Systeme zweiter Ordnung ist es möglich, auf Grund der Anordnung der singulären Punkte und Separatrizen einige Sätze über die Existenz von Grenzzyklen aufzustellen /76, 77, 78, 79, 87/. Hiervon sollen zwei, die für die Ermittlung des Grenzzyklus besondere Bedeutung haben, erwähnt werden:

Satz 6: Ein Grenzzyklus muß mindestens einen Brennpunkt oder Knoten mehr als Sattelpunkte umschließen /Poincaré/.

Satz 7: Wenn eine Trajektorie innerhalb eines begrenzten Gebietes bleibt und zu keinem singulären Punkt strebt, so ist sie selbst ein Grenzzyklus oder nähert sich an einen an /Bendixson/.

Über die Existenz des Grenzzyklus kann durch die Ermittlung von periodischen Lösungen des Differentialgleichungssystems eine Aussage getroffen werden. Es sind für Systeme gewöhnlicher nichtlinearer Differentialgleichungen einige spezielle Methoden und auch allgemeingültige Verfahren bekannt.

Der Beweis für die Existenz periodischer Lösungen von perturbierten zeitvarianten Systemen

$$\dot{\bar{x}} = \bar{f}(\bar{x}, t, \bar{u}) \quad (4.09)$$

sowie von zeitvarianten Systemen

$$\dot{\bar{x}} = \bar{f}(\bar{x}, \bar{u}) \quad (4.10)$$

wird von Fenýö und Frey /79/ im nichtkritischen und auch im kritischen Fall durchgeführt. Hierbei bedeutet \bar{u} den Parametervektor der Perturbation, die einen genügend kleinen Wert hat; bei ihrem Fehlen ($\bar{u} = 0$) besitzt die vektorielle Differentialgleichung (4.09) bzw. (4.10) die periodische Lösung $x = p(t)$ mit der Periode T . Es wird ein Verfahren für die Konstruktion der periodischen Lösungen des Systems (4.10) angegeben. Hier und auch bei den Existenzbedingungen wird vorausgesetzt, daß die periodische Lösung $x = p(t)$ bekannt ist. Daraus folgt, daß die Lösung des autonomen Systems nicht umgangen werden kann und daß das Problem der Bestimmung des Grenzzyklus weiter bestehen bleibt.

Ein spezielles Verfahren stellen Aris und Amundson in ihrer Arbeit /83/ dar. Das betrachtete System hat den Freiheitsgrad 2, die Lösungen der charakteristischen Gleichung, d. h. die singulären Punkte λ_1 und λ_2 , sind bekannt. Es wird behauptet, daß in der Umgebung des kritischen Punktes (rein imaginäre Singularität bzw. Eigenwert) die Trajektorien konzentrisch ellipsenförmig sind. Diese Ellipsen werden durch eine geeignete Transformation in Kreise überführt und in Polarkoordinaten dargestellt. Die Bedingung für die Existenz des Grenzzyklus wird angegeben und seine Amplitude bestimmt. Es ist zu bemerken, daß dieses Verfahren eine Reihenentwicklung in dem kritischen Punkt verwendet, und die erhaltenen Ergebnisse nur für eine differentielle Umgebung der Singularität gültig sind. Aus diesem Grund könnte angenommen werden, daß es sich hier nicht um einen Grenzzyklus, sondern um eine Singularität vom Zentraltyp (Wirbel) handelt. Leider ist diese Möglichkeit nicht untersucht worden, und ein Beweis für die Richtigkeit des Verfahrens liegt nicht vor.

Für die Bestimmung der periodischen Lösung des autonomen Systems wird ein Verfahren von Gilles /39/, das die harmonische Analyse zugrunde legt, verwendet. Der Gedanke liegt darin, daß die periodische Lösung der Zustandsgrößen $x_i = p_i(t)$ durch ihre Fourier-Reihen ersetzt wird:

$$p_i(t) = p_{i0} + \sum_{(k)} p_{ik} \cos k\omega t + q_{ik} \sin k\omega t = p_{i0} + \sum_{(k)} a_{ik} \cos(k\omega t + \varphi_k). \quad (4.11)$$

Weiterhin wird die nichtlineare Funktion wie bei den Beschreibungsfunktionen /78/

$$\bar{f}_i = \bar{f}_i[\bar{x}(t)] \quad (4.12)$$

nach dem Einsetzen der Komponenten in Form von Fourier-Reihen (4.11) ebenfalls in einer harmonischen Reihe entwickelt:

$$f_i = f_i(\bar{p}(t)) = f_{is} + \sum_{(k)} f_{ik} \cos k\omega t + g_{ik} \sin k\omega t. \quad (4.13)$$

Durch den Koeffizientenvergleich der harmonischen Komponenten ergeben sich algebraische Gleichungen, deren unbekannte Größen die Komponenten-Amplituden p_{ik} , q_{ik} und die Frequenz ω darstellen. Bei geeigneter Wahl der Anfangszeit kann die Phase einer Zustandsgröße $\varphi_{ik} = 0$ gewählt werden. Dadurch wird die Zahl der unbekannten Größen der Zahl der Gleichungen entsprechen, und die Lösung des Gleichungssystems ist eindeutig gegeben. Für die Lösung des algebraischen Gleichungssystems sind zahlreiche Verfahren bekannt, rechnerisch ist das Problem ebenfalls gelöst. Als schwieriges Problem bei dieser Methode zeigt sich die Annäherung der Nichtlinearität. Es können zwei Wege beschritten werden.

Bei der einen Methode wird die Nichtlinearität in einem stationären Punkt $\bar{x}_s = x(x_{1s}, x_{2s}, \dots)$ durch ihre Taylor-Reihen ersetzt /88/:

$$f_i = f_i(x_s) + \left(\frac{\partial}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial}{\partial x_2} dx_2 + \dots \right) f_i(x_s) + \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial}{\partial x_2} dx_2 + \dots \right)^2 f_i(x_s) + \dots + \frac{1}{n!} \left(\frac{\partial}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial}{\partial x_2} dx_2 + \dots \right)^n f_i(x_s) + R_{i,n+1} \quad (4.14)$$

und in den meisten Fällen linearisiert, wonach die Variablen durch ihre Fourier-Reihen (4.11) substituiert werden. Das Ergebnis ist eine Reihe harmonischer Komponenten (4.13), deren Amplituden f_{ik} und g_{ik} Potenzreihen der Komponenten-Amplituden p_{ik} und q_{ik} sind. Für den stationären Punkt wird ein singulärer Punkt gewählt. Die erste Näherung der Nichtlinearität nach Durchführung des Koeffizientenvergleiches ergibt lineare algebraische Gleichungen. Das Gleichungssystem gibt keinen Aufschluß über den Grenzzyklus, da das lineare Differentialgleichungssystem nur eine Art von periodischer Lösung, ein Zentrum, im Falle imaginären Eigenwertes besitzen kann /76/. Es ist notwendig, weitere Glieder der Reihenentwicklung in Betracht zu ziehen, um eine Existenzaussage über Grenzzyklen treffen zu können. Wenn ein Grenzzyklus auftritt, so enthält er auf Grund des Tiefpaßcharakters der meisten Systeme nur eine niedrige Zahl harmonischer Komponenten, wodurch eine erhebliche Vereinfachung des Gleichungssystems erreicht wird.

Nur in wenigen Fällen kann die Reihenentwicklung (4.14) durch eine Teillinearisation /30/ umgangen werden. Hierbei muß beachtet werden, daß die Linearisierung auf Grund einer hinreichend konvergenten Reihe durchgeführt wird. Es ist zu bemerken, daß die Amplituden der harmonischen Vektorkomponenten p_{ik} und q_{ik} nicht immer wesentlich kleiner sind als der stationäre Vektor \bar{x}_{s1} bzw. die p_{i0} Komponenten. Die Teillinearisation kann auch einer Reihenentwicklung vorangehen.

Der zweite, ebenfalls nicht einfache Weg für die Annäherung der Nichtlinearität beruht auf der Anwendung der Fourier-Reihenentwicklung auf die Nichtlinearität. Die Koeffizienten der Fourier-Reihe (4.13) ergeben sich, wie es bekannt ist, durch die Integrale :

$$\begin{aligned}
 f_{is} &= \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} f(\vec{p}(t)) dt \\
 f_{ik} &= \frac{2}{T} \int_{-T/2}^{T/2} f(\vec{p}(t)) \cos k\omega t dt \\
 g_{ik} &= \frac{2}{T} \int_{-T/2}^{T/2} f(\vec{p}(t)) \sin k\omega t dt
 \end{aligned} \tag{4.15}$$

Es genügt, die Berechnung der Integrale in den meisten praktischen Fällen nur für einige harmonische Komponenten im niedrigen Frequenzbereich durchzuführen. Die notwendige und auch hinreichende Bedingung für die Existenz eines Grenzzyklus ist im groben System eine reelle Lösung des Gleichungssystems für die Schwingungsamplituden und Kreisfrequenz. Um eine Existenzaussage machen zu können, genügt es, den Koeffizientenvergleich nur für die Komponente der Grundfrequenz durchzuführen.

Grenzzyklen in Systemen mit verteilten Parametern

Bei der Beschreibung von Systemen mit verteilten Parametern werden statt gewöhnlicher Differentialgleichungen partielle Differentialgleichungen auftreten. Die für Rohrreaktoren gültigen mathematischen Modelle bestehen aus quasilinearen Differentialgleichungen zweiter Ordnung [31], wie dies aus den Bilanzgleichungen hervorgeht. Sie lauten in der allgemeinsten Form nach den Gleichungen (3.01 - 3.04):

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial z_i}{\partial t} + g_{ir1}(x, r, \vec{z}) \frac{\partial z_i}{\partial r} + g_{ir2}(x, r, \vec{z}) \frac{\partial^2 z_i}{\partial r^2} + g_{ix1}(x, r, \vec{z}) \frac{\partial z_i}{\partial x} + \\
 g_{ix2}(x, r, \vec{z}) \frac{\partial^2 z_i}{\partial x^2} = f_i(x, r, \vec{z}),
 \end{aligned} \tag{4.16}$$

wobei z_i die Zustandsvariablen, x und r die Raumkoordinaten, g_{ir} und g_{ix} beliebige Funktionen bedeuten.

Die Zielsetzung der Lösung des Differentialgleichungssystems ist gleichbedeutend mit der Cauchyschen Aufgabe, d. h. es ist eine Lösung mit den Anfangsbedingungen

$$Z_1(x, r, 0) = Z_1^0(x, r) \quad \text{und}$$

Randbedingungen

$$\begin{aligned} \left(\frac{dZ_1}{dx} \right)_{x=0} &= u_{11}(r, t) & \left(Z_1 \right)_{x=0} &= u_{10}(r, t) \\ \left(\frac{dZ_1}{dr} \right)_{r=0} &= 0 & \left(\frac{dZ_1}{dr} \right)_{r=R} &= v_{10}(x, t) \end{aligned} \quad (4.17)$$

aufzufinden.

Die Eindeutigkeit und Existenzbedingung der Lösung entspricht der Eindeutigkeitsklasse der Cauchyschen Aufgabe /31, 80/. Unter der Voraussetzung, daß die rechten Seiten der Differentialgleichungen (4.16) im Wertbereich der oben angegebenen Anfangsbedingungen regulär sind, ist nach dem Satz von Kowalewski /31/ die Existenz und Eindeutigkeit der Lösung des Cauchyschen Problems gesichert.

Die Ermittlung des stationären Zustandes und die Untersuchung seiner Eindeutigkeit ist in zahlreichen Arbeiten behandelt worden /23, 24, 26, 36, 59, 63, 67/. Durch einige Autoren ist das dynamische Verhalten des Rohrreaktors, wie es im Kapitel 3 erwähnt wurde, durch die Übergangsfunktion in nacheinanderfolgenden Zeitpunkten dargestellt und durch Simulationsverfahren untersucht worden. Die Untersuchung und Ermittlung von Grenzzyklen in Systemen mit verteilten Parametern ist in der Fachliteratur bisher kaum behandelt worden. In seiner Arbeit /72/ untersucht Volter die Äthylenpolymerisations-Reaktion in einem Rohrreaktor. Auf Grund von Meßergebnissen stellt er fest, daß in dem Reaktor ein Schwingungszustand auftritt; die Schwingungsamplitude und die Frequenz sind ortsabhängig. Die Schwingungsamplitude nimmt in der Strömungsrichtung monoton zu, die Frequenz hingegen nimmt ab. An Hand der Bilanzgleichungen eines elementaren Abschnittes wird

das Verhalten und der Charakter der Trajektorien (singuläre Punkte) untersucht. Er behauptet, daß es auf Grund der Theorie von Bendixson möglich ist zu beweisen, daß in der Zustandsebene ein Grenzzyklus existiert.

Eine Methode für die Ermittlung von Grenzzyklen in Systemen mit verteilten Parametern ist aus der Fachliteratur nicht bekannt. Es wird im folgenden versucht, die Methode der harmonischen Analyse auf Systeme mit verteilten Parametern zu erweitern. Das untersuchte System soll ein Rohrreaktor sein. Die Ermittlung des Grenzzyklus könnte ganz allgemein an Hand der Bilanzgleichungen, die zwei Raumkoordinaten enthalten, durchgeführt werden. Es wird jedoch als Beispiel ein einfacheres Modell mit turbulenter Strömung gewählt, um die Lösungsmethode übersichtlich und mit geringem Rechenaufwand demonstrieren zu können. Damit kann auch eine eindeutige Aussage über die Möglichkeit ihrer Anwendung im Falle eines Modells, das nur eine Raumkoordinate enthält, getroffen werden.

Das mathematische Modell eines eindimensionalen Rohrreaktors ist durch die Differentialgleichungen

$$\frac{\partial Z_i}{\partial t} = a_i(\bar{Z}) \frac{\partial Z_i}{\partial x} + b_i(\bar{Z}) \frac{\partial^2 Z_i}{\partial x^2} + f_i(\bar{Z}) \quad i = 1, 2, \dots, m \quad (4.18)$$

gegeben, wobei $f_i(\bar{Z})$ eine nichtlineare Funktion und $Z_i = Z_i(x, t)$ die Zustandgröße ist. Es soll angenommen werden, daß das System eine periodische Lösung besitzt. Daraus folgt, daß die Zustandsgrößen durch Fourier-Reihen ersetzt werden können. Die periodische Lösung für die i -te Zustandsgröße lautet:

$$p_i(x, t) = p_{i0}(x) + \sum_{(k)} p_{ik}(x) \cos k\omega t + q_{ik}(x) \sin k\omega t. \quad (4.19)$$

Im Gegensatz zu den Systemen, die durch gewöhnliche Differentialgleichungen dargestellt werden, stellen hier die Koeffizienten bzw. Amplituden der harmonischen Komponenten Funktionen des Ortes dar.

Die Nichtlinearität $f_i(\bar{Z})$ wird durch Teillinearisation bzw.

Fourier-Reihenentwicklung (4.15) auch als harmonische Reihe (4.13) dargestellt. Es gilt hier wieder, daß die Fourier-Reihe nur endlich viele Komponenten enthält, da der Rohrreaktor durch die Nichtlinearität, die durch die chemische Reaktion repräsentiert wird, Tiefpaßcharakter besitzt/52/. Diese Annahme ist bei technischen Rohrreaktoren ohnehin begründet, und es genügt, eine geringe Zahl von harmonischen Komponenten in die Berechnung einzubeziehen. Man erhält auch eine gültige Aussage über die Existenz des Grenzzyklus, wenn nur mit der Grundwelle gerechnet wird. Damit lautet die periodische Lösung:

$$p_i(t) = p_{i0} + p_{i1} \cos \omega t + q_{i1} \sin \omega t \quad (4.20)$$

In diesem Fall ergibt sich aus (4.18) und (4.19):

$$\begin{aligned} \omega (-p_{i1} \sin \omega t + q_{i1} \cos \omega t) = & a_i \frac{\partial p_{i0}}{\partial x} + b_i \frac{\partial^2 p_{i0}}{\partial x^2} + f_{is} + \\ & (a_i \frac{\partial p_{i1}}{\partial x} + b_i \frac{\partial^2 p_{i1}}{\partial x^2} + f_{i1}) \cos \omega t + \\ & (a_i \frac{\partial q_{i1}}{\partial x} + b_i \frac{\partial^2 q_{i1}}{\partial x^2} + g_{i1}) \sin \omega t. \end{aligned} \quad (4.21)$$

Wenn ein Koeffizientenvergleich durchgeführt wird, so ergibt sich das System der folgenden gewöhnlichen Differentialgleichungen:

$$a_i \frac{dp_{i0}}{dx} + b_i \frac{d^2 p_{i0}}{dx^2} + f_{is} = 0 \quad (4.22)$$

$$a_i \frac{dp_{i1}}{dx} + b_i \frac{d^2 p_{i1}}{dx^2} + f_{i1} = \omega q_{i1} \quad (4.23)$$

$$a_i \frac{dq_{i1}}{dx} + b_i \frac{d^2 q_{i1}}{dx^2} + g_{i1} = -\omega p_{i1} \quad (4.24)$$

$i = 1, 2, \dots, m$ ist die Zahl der Variablen, der Zustandsgrößen.

Hieraus ist ersichtlich, daß sich bei Systemen mit verteilten Parametern durch den Koeffizientenvergleich nicht wie bei Systemen mit konzentrierten Parametern algebraische Gleichungen, sondern gewöhnliche Differentialgleichungen ergeben.

Es kann der Zeitanfang so gewählt werden, daß ein Parameterwert in (4.11) $\varphi_k = 0$ ist. Damit ergibt sich für die j -te Variable mit $q_{1j} = 0$

$$p_j(t, x) = p_{j0}(x) + p_{j1} \cos k\omega t \quad (4.25)$$

und für die Differentialgleichungen (4.21) - (4.23)

$$a_j \frac{dp_{j0}}{dx} + b_j \frac{d^2 p_{j0}}{dx^2} + f_{js} = 0 \quad (4.26)$$

$$a_j \frac{dp_{j1}}{dx} + b_j \frac{d^2 p_{j1}}{dx^2} + f_{j1} = 0 \quad (4.27)$$

$$\omega p_{j1} + g_{j1} = 0 \quad (4.28)$$

Aus der Gleichung (4.28) kann die Frequenz des Grenzzyklus bestimmt werden:

$$\omega(x) = - \frac{g_{j1}(x)}{p_{j1}(x)} \quad (4.29)$$

Aus den Gleichungen (4.21) - (4.28) ist ersichtlich, daß die Zahl der unbekannten Größen gleich der Zahl der Gleichungen ist, d. h. das Differentialgleichungssystem ist bestimmt.

Über die Eindeutigkeit und Existenz der Lösung des Differentialgleichungssystems in dieser allgemeinen Form kann aber keine Aussage getroffen werden. Aus (4.29) folgt, daß die Frequenz der Schwingung auch ortsabhängig sein kann. Wenn vorausgesetzt wird, daß diese von dem Ort unabhängig ist, gilt, daß das Verhältnis der Amplituden $g_{j1}(x)$ und $p_{j1}(x)$ konstant ist. In diesem Fall gilt auf Grund von (4.15):

$$\omega = \frac{\int_{-T/2}^{T/2} f(p(x,t)) \cos \omega t \, dt}{p_{j1}(x)} = \text{konst.} \quad (4.30)$$

Diese Gleichung wäre erfüllt, wenn die Bedingung

$$f(p(x,t)) = A p_{j1}(x) F(t)$$

gelten würde, wobei A eine Konstante bedeutet.

Es soll im folgenden an einem adiabatischen Pfropfenströmungs-Rohrreaktor die Methode der harmonischen Analyse für die Ermittlung der Existenz eines Grenzzykus demonstriert werden.

Die Untersuchung eines Rohrreaktors auf die Existenz von Grenzzyklen

Der Rohrreaktor, in dem die irreversible chemische Reaktion



abläuft, ist eindimensional. Sie ist von zweiter Ordnung und exotherm mit einer Reaktionswärme ΔH . Die Reaktionsgeschwindigkeit ist durch die Arrheniussche Gleichung

$$w_r = k_{\infty} \exp(-E/RT) c_A c_B \quad (4.32)$$

bestimmt.

Es soll angenommen werden, daß die Eintrittskonzentrationen gleich sind:

$$c_{A0} = c_{B0} = c_0 \quad (4.33)$$

Unter dieser Voraussetzung gilt, daß die Konzentrationen an jeder Stelle den gleichen Wert besitzen:

$$c_A = c_B = c \quad (4.34)$$

demzufolge sind die Mengenbilanzen identisch.

Die Reaktion läuft in flüssiger Phase ab, und der Strömungswiderstand im Festbett ist zu vernachlässigen, woraus folgt, daß die Impulsbilanz entfällt. Der Reaktor wird durch ein adiabatisches Pfropfenströmungsmodell, mit den folgenden Bilanzgleichungen beschrieben:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -v \frac{\partial c}{\partial x} - k_{\infty} \exp(-E/RT) c^2 \quad (4.35)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = -v \frac{\partial T}{\partial x} + \frac{H}{\rho c_P} k_{\infty} \exp(-E/RT) c^2 \quad (4.36)$$

Die vorausgesetzte periodische Lösung lautet nach (4.20):

$$c = c_0 + c_1 \cos \omega t + c_2 \sin \omega t$$

$$T = T_0 + T_1 \cos \omega t \quad (4.37)$$

Es muß betont werden, daß die periodische Lösung zu einem stationären Zustand gehört, und die Größen c_0 , c_1 , c_2 , T_0 , T_1 und ω zeitunabhängig sind. Sie kann auf Grund des Charakters des physikalisch-chemischen Prozesses vereinfacht werden, da das Reaktionsgeschehen für alle Komponenten bzw. Prozeßgrößen zeitsynchron abläuft. Somit kann die periodische Lösung in folgender Form geschrieben werden:

$$c = c_0 + c_1 \cos \omega t$$

$$T = T_0 + T_1 \cos \omega t \quad (4.38)$$

Im Falle komplexer Reaktionen gilt diese Annahme im allgemeinen nicht mehr; die Lösung wird nach (4.20) bzw. bei einer Variablen nach (4.25) angenommen.

Nur dann existiert eine periodische Lösung bzw. ein Grenzyklus, wenn entlang des Reaktors für c_0 , T_0 und c_1 , T_1 bzw. für ω reelle und physikalisch mögliche Ergebnisse erhalten werden.

Aus dem physikalischen Charakter des Problems folgt, daß die Bedingung für die Existenz einer Lösung in der Erfüllung von folgenden Ungleichungen

$$\begin{aligned} c_0(x) > 0 & \quad c_1(x) > 0 \\ T_0(x) > 0 & \quad T_1(x) > 0 \\ \omega > 0 \end{aligned} \tag{4.39}$$

in einem Intervall $[x_1, x_2]$ $0 \leq x_1 < x_2 \leq L$ besteht.

Setzt man (4.38) in (4.35) und (4.36) ein, so ist ein Koeffizientenvergleich auf Grund der harmonischen Komponenten möglich, wenn der nichtlineare Term der Reaktionsgeschwindigkeit (4.32) auch durch eine harmonische Reihe angenähert wird. Es werden in der Fachliteratur mehrere Wege /30,39/ beschritten, um diese harmonische Reihe zu ermitteln. In diesen Fällen wird als erster Schritt die Linearisierung der exponentiellen Funktion der Arrheniusschen Gleichung durchgeführt. Sie stellt die erste Näherung durch eine Reihenentwicklung der Funktion

$$N(T) = k_{\infty} \exp(-E/RT) \tag{4.40}$$

in der Umgebung von $T_0(x)$ dar.

Vorerst wird der Exponent durch eine geometrische Reihe linearisiert, indem

$$T = T_0 + \vartheta \tag{4.41}$$

in (4.40) substituiert wird :

$$E/RT = ER^{-1}(T_0 + T_1)^{-1} = ER^{-1}T_0^{-1}(1 - \vartheta/T_0 + \vartheta^2/T_0^2 - \dots) \tag{4.42}$$

Durch einen Abbruch der Reihe bei dem linearen Glied erhält man :

$$N(T) = k_{\infty} \exp(-E/RT_0) \cdot \exp((E/RT_0^2)\vartheta) \tag{4.43}$$

Mathematisch gesehen ist die Bedingung der Konvergenz der Reihe (4.42) die Erfüllung der Ungleichung:

$$\mathfrak{T}/T_0 < 1 \quad \text{bzw.} \quad T_1/T_0 < 1 \quad . \quad (4.44)$$

Diese trifft in allen Prozessen für Rohrreaktoren zu. Wenn man beachtet, daß die Prozeßgrößen durch stetige Funktionen beschrieben werden, so ist die entsprechende Genauigkeit der Lösung durch

$$0 \leq T_1(x)/T_0(x) < 1 \quad (4.45)$$

gesichert. Es kann immer eine Stelle $x = x_0$ zu einer beliebigen kleinen Zahl ε gefunden werden, bei der $T_1(x)/T_0(x) < \varepsilon$ ist. Dadurch kann das Restglied der Reihenentwicklung unterhalb einer festgelegten Fehlergrenze gehalten werden. Dies ist nicht der Fall bei Systemen, die durch gewöhnliche Differentialgleichungen beschrieben werden. Hierbei bedeutet eine Teil-linearisierung eine strenge Beschränkung gegenüber dem unbekannten Prozeß, da die Grenzzykusamplitude einen mit dem stationären Vektor vergleichbaren Wert und der auftretende Fehler dadurch jeden beliebig großen Wert annehmen kann.

Im Falle eines Grenzzykus wird für die Variable \mathfrak{T} in (4.42)

$$\mathfrak{T} = T_1 \cos \omega t$$

eingesetzt:

$$N(T) = k_\infty \exp(-E/RT_0) \cdot \exp(E/RT_0^2 T_1 \cos \omega t). \quad (4.46)$$

Mit der Bezeichnung $A = E/RT_0^2$ und bei Anwendung der Fourier-Reihenentwicklung erhält man mit $R_0 = k_\infty \exp(-E/RT_0)$:

$$N(T) = R_0 \cdot \exp(A \cos \omega t) = R_0 \cdot (J_0(AT_1) + 2J_1(AT_1) \cos \omega t + 2J_2(AT_1) \cos 2\omega t + 2J_3(AT_1) \cos 3\omega t + \dots) \quad (4.47)$$

Unter Beachtung, daß der Koeffizientenvergleich nur für die Grundwelle ausgeführt wird, ergibt sich

$$N(T) = k_{\infty} \exp(-E/RT_0) (J_0(AT_1) + 2J_1(AT_1) \cos \omega t + 2J_2(AT_1) \cos 2\omega t + 2J_3(AT_1) \cos 3\omega t) \quad (4.48)$$

wobei die Besselschen Funktionen durch ihre Potenzreihen, die für alle Argumente x konvergent sind, ersetzt werden:

$$J_k(x) = \left(\frac{x}{2}\right)^k \sum_{i=0}^{\infty} \frac{(-1)^i}{i!(k+i)!} \left(\frac{x}{2}\right)^{k+2i} \quad (4.49)$$

Für genügend kleine Werte T_1 kann auf Grund (4.49) geschrieben werden:

$$\begin{aligned} J_0(AT_1) &= 1 - \frac{A^2 T_1^2}{4} & J_1(AT_1) &= \frac{AT_1}{2} - \frac{1}{2} \left(\frac{AT_1}{2}\right)^3 \\ J_2(AT_1) &= \frac{1}{2!} \left(\frac{AT_1}{2}\right)^2 - \frac{1}{3!} \left(\frac{AT_1}{2}\right)^4 \\ J_3(AT_1) &= \frac{1}{3!} \left(\frac{AT_1}{2}\right)^3 - \frac{1}{4!} \left(\frac{AT_1}{2}\right)^5 \end{aligned} \quad (4.50)$$

Mit Hilfe von (4.48) und unter der Berücksichtigung, daß nur die erste harmonische Komponente in der Rechnung beachtet wird, erhält man:

$$w_r = k_{\infty} \exp(-E/RT_0) (J_0(AT_1) + 2J_1(AT_1) \cos \omega t + 2J_2(AT_1) \cos 2\omega t + 2J_3(AT_1) \cos 3\omega t) (c_0^2 + \frac{c_1^2}{2} + 2c_0 c_1 \cos \omega t + \frac{c_1^2}{2} \cos 2\omega t) \quad (4.51)$$

Für die Reaktionsgeschwindigkeit (4.31) ergibt sich mit (4.34) und (4.38) bzw. (4.51):

$$\begin{aligned} w_r &= R_0 (J_0(AT_1) (c_0^2 + \frac{c_1^2}{2}) + 2J_1(AT_1) c_0 c_1) + \\ &R_0 (2J_0(AT_1) c_0 c_1 + 2J_1(AT_1) (c_0 + \frac{3c_1}{4}) + 2J_2 c_0 c_1) \cos \omega t \end{aligned} \quad (4.52)$$

$$\text{wobei } R_0 = k_{\infty} \exp(-E/RT_0) \text{ ist.} \quad (4.53)$$

Mit den Abkürzungen

$$w_{r0} = R_0 (J_0(AT_1) (c_0^2 + c_1^2/2) + 2J_1(AT_1) c_0 c_1) \quad \text{und}$$

$$w_{r1} = R_0 (2J_0(AT_1) c_0 c_1 + 2J_1(AT_1) (c_0^2 + 3c_1^2/4) + 2J_2 c_0 c_1) \quad (4.54)$$

lautet die Reaktionsgeschwindigkeit:

$$w_r = w_{r0} + w_{r1} \cos \omega t \quad (4.55)$$

Durch Einsetzen der periodischen Lösungen (4.38) und der Fourier-Reihe der Nichtlinearität (4.52) in die partiellen Differentialgleichungen (4.35) und (4.36) gelangt man nach Koeffizientenvergleich zu den gewöhnlichen Differentialgleichungen:

$$\begin{aligned} v \frac{dc_0}{dx} &= -w_{r0} \\ v \frac{dc_1}{dx} &= -w_{r1} \\ v \frac{dT_0}{dx} &= \frac{H}{\rho c_p} w_{r0} \\ v \frac{dT_1}{dx} &= \frac{H}{\rho c_p} w_{r1} \end{aligned} \quad (4.56)$$

Es wurde bei der Bildung der Differentialquotienten von (4.38) vorausgesetzt, daß die Frequenz ortsunabhängig ist. Die Zahl der erhaltenen Differentialgleichungen (4.56) kann auf zwei reduziert werden, indem man aus (4.56) die Beziehungen

$$\begin{aligned} \frac{dc_0}{dx} &= -\frac{\rho c_p}{H} \frac{dT_0}{dx} & \frac{dc_1}{dx} &= -\frac{\rho c_p}{H} \frac{dT_1}{dx} & \text{bzw.} \\ c_0 &= -\frac{\rho c_p}{H} T_0 & c_1 &= -\frac{\rho c_p}{H} T_1 \end{aligned} \quad (4.57)$$

aufstellt bzw. ableitet. Da die Kreisfrequenz in keiner der Gleichungen vorkommt und sich für sie auch keine Bestimmungsgleichung ergibt, kann sie nicht ermittelt werden, folglich ist das System unbestimmt.

Unter der zusätzlichen veränderten Annahme, daß sich die Kreisfrequenz des Grenzzykus entlang des Reaktors ändert, d. h.

$$\omega = \omega(x) \quad (4.58)$$

ergeben sich die folgenden Differentialgleichungen:

$$v \frac{dc_0}{dx} = -w_{r0}$$

$$v \frac{dc_1}{dx} = -w_{r1}$$

(4.59)

$$v \frac{d\omega}{dx} = -\omega$$

Es gelten weiterhin die unter (4.57) aufgeführten Beziehungen. Zu der Lösung der Differentialgleichungen (4.56) bzw. (4.59) müssen die Anfangsbedingungen

$$c_1(0+) = c_{10}$$

$$c_0(0+) = c_{00}$$

(4.60)

$$\omega(0+) = \omega_0$$

angegeben werden. Bei den Konzentrationen sind die Werte c_{00} (Eintrittskonzentration) und $c_{10} = 0$ bekannt. Dagegen kann der Anfangswert der Kreisfrequenz ω_0 nicht bestimmt werden, wodurch die Eindeutigkeit der Lösung nicht gewährleistet ist.

Es soll im folgenden eine komplexe chemische Reaktion in dem Reaktor angenommen werden, aus dem dafür erhaltenen mathematischen Modell kann dann auf das System mit der einfachen chemischen Reaktion (4.32) ein Rückschluß gezogen werden. Im Fall der komplexen chemischen Reaktion wird die Konzentrationsänderung und die Wärmeentwicklung nicht mehr synchron erfolgen. Die periodische Lösung ist nach (4.37) in folgender Form anzunehmen:

$$c(x, t) = c_0(x) + c_1(x) \cos \omega t + c_2(x) \sin \omega t$$

(4.37)

$$T(x, t) = T_0(x) + T_1(x) \cos \omega t$$

Die Fourier-Reihe der nichtlinearen Reaktionsgeschwindigkeit lautet:

$$w_r = w_{r0} + w_{r1} \cos \omega t + w_{r2} \sin \omega t$$

(4.61)

wobei

$$\begin{aligned} w_{r0} &= R_0 [(c_0^2 + c_1 c_2 + (c_1^2 + c_2^2)/2) J_0(AT_1) + 2c_0 c_1 J_1(AT_1)] \\ w_{r1} &= R_0 [2c_0 c_1 J_0(AT_1) + (2c_0^2 + 3c_1^2/2 + c_2^2/2) + 2c_0 c_1 J_2(AT_1)] \\ w_{r2} &= R_0 [2c_0 c_2 J_0(AT_1) + 3c_1 c_2 J_1(AT_1) + 2c_0 c_2 J_2(AT_1) + c_1 c_1 J_3(AT_1)] \end{aligned} \quad (4.62)$$

ist. R_0 ist durch (4.53), J_0 , J_1 , J_2 , J_3 sind durch (4.50) gegeben. Auf Grund von (4.37) ergeben sich die gewöhnlichen Differentialgleichungen:

$$\begin{aligned} v \frac{dc_0}{dx} &= -w_{r0} \\ v \frac{dc_1}{dx} &= -w_{r1} - c_2 \omega \\ v \frac{dc_2}{dx} &= -w_{r2} + c_1 \omega \\ v \frac{dT_0}{dx} &= \frac{H}{\rho c_p} w_{r0} \\ v \frac{dT_1}{dx} &= \frac{H}{\rho c_p} w_{r1} \\ \omega &= -\frac{H}{\rho c_p} \frac{w_{r2}}{T_1} \end{aligned} \quad (4.63)$$

Bei der Ableitung der Gleichungen wurde die Ortsunabhängigkeit der Frequenz vorausgesetzt, d.h. die Frequenz des Grenzyklus bleibt entlang des Reaktors unverändert. Diese Bedingung wird erfüllt, wenn

$$\frac{w_{r2}}{T_1} = K$$

ist, wobei K eine konstante Zahl bedeutet. Zur Lösung des Differentialgleichungssystems (4.63) können die Randbedingungen

$$\begin{aligned} c_0(x=0) &= c_{00} \\ c_1(x=0) &= c_{10} = 0 \\ c_2(x=0) &= c_{20} = 0 \end{aligned}$$

$$T_0(x=0) = T_{00}$$

$$T_1(x=0) = T_{10} = 0$$

(4.64)

angegeben werden.

Bei der betrachteten Reaktion (4.31) und der entsprechenden Reaktionsgeschwindigkeit (4.32) wird $c_2 = 0$ in (4.62) eingesetzt, wodurch sich in (4.61) $w_{r2} = 0$ ergibt. Damit gelangt man zu dem schon untersuchten Modell (4.55). Das Modell (4.63) wird unter der Voraussetzung $w_{r2} = 0$ betrachtet. Es soll im Intervall $[0, L]$ ein zusammenhängendes Gebiet $x_1 \leq x \leq x_2$ existieren, wo $T_1 \neq 0$ ist, dann gilt auf Grund von (4.63) mit $w_{r2} = 0$, daß $\omega = 0$ ist. Da die Kreisfrequenz des Grenzzyklus in (4.37) als konstant angenommen wurde, folgt, daß für alle x -Werte $\omega = 0$ gilt, d.h. $\omega \equiv 0$. Hieraus ergibt sich, daß im Intervall $[x_1, x_2]$ keine Grenzschwingung existiert. In dem Gebiet, wo $T_1 = 0$ ist, gibt es selbstverständlich ebenfalls keinen Grenzzyklus, da die Amplituden der harmonischen Komponenten $T_1 = c_1 = 0$ sind. Daraus folgt, daß in dem adiabatischen Pfropfenströmungs-Rohrreaktormodell kein Grenzzyklus auftreten kann.

Die Existenzbedingung von Grenzzyklen in dem eindimensionalen einfachen adiabatischen Rohrreaktor

Es wurde oben mathematisch die Tatsache bewiesen, daß in dem adiabatischen Pfropfenströmungs-Rohrreaktor kein Grenzzyklus auftreten kann. Diese Tatsache ist keinesfalls trivial, wie z.B. die Überlegungen von Volter/72/ gezeigt haben. Volter ging von einer Aufteilung des Rohrreaktors in eine Kaskade von differentiellen Rührkesselreaktoren aus. Auf Grund der Untersuchung des Rührkesselreaktors kam er zu dem Ergebnis, daß die Rührkesselreaktoren mit von dem Zustand des differentiellen Abschnittes abhängigen, unterschiedlichen Eigenfrequenzen schwingen. Man könnte annehmen, daß die Grenzschrwingung im Falle eines Grenzüberganges, wobei die Anzahl der Rührkessel gegen unendlich strebt und sich für die Zustandsgrößen eine örtlich stetige Funktion ergibt, auch eine örtlich stetige Frequenz besitzt. Es wird in den weiteren Ausführungen gezeigt, daß diese Betrachtungsweise zudem grundsätzlich falschen Ergebnis führt, daß die Frequenz des Grenzzyklus ortsabhängig ist. Im folgenden soll die Existenzbedingung von Grenzzyklen in dem einfachen adiabatischen Rohrreaktor bestimmt werden. Die Ermittlung von Grenzzyklen in technischen Systemen gewinnt immer mehr an praktischer Bedeutung. Es gibt Systeme, wo das Auftreten von Grenzzyklen in dem Betriebsbereich aus regelungstechnischen Gründen unbedingt verhindert werden muß. Andererseits bringt der Betriebszustand eines Teilsystems in einem Grenzzyklus für das System bedeutende Vorteile mit sich bezüglich des Informationsgewinnes und der Regelung. Wählt man als Arbeitspunkt einen Grenzzyklus, so bringt dies für die Regelung Vorteile durch die Störungsunempfindlichkeit. Weiterhin kann für Rohrreaktoren eine Steigerung des chemischen Umsatzes erreicht werden.

Das mathematische Modell des Reaktors lautet wie folgt :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -v \frac{\partial c}{\partial z} + D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} + R(T, c) \quad (A 01)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = -v \frac{\partial T}{\partial z} + \frac{\lambda}{\rho c_p} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} - \frac{\Delta H}{\rho c_p} R(T, c) \quad (A 02)$$

mit den Randbedingungen :

$$c_0 = c(0+) - D \frac{\partial c}{\partial z} (0+) \quad z = 0 \quad t \geq 0 \quad (A 03)$$

$$T_0 = T(0+) - \frac{\lambda}{\rho c_p} \frac{\partial T}{\partial z} (0+) \quad (A 04)$$

und

$$\frac{\partial c}{\partial z} (L+) = 0 \quad \frac{\partial T}{\partial z} (L+) = 0 \quad z = L \quad t \geq 0 \quad (A 05)$$

Es sollen die Bedingungen für die chemische Reaktion erster und zweiter Ordnung angegeben werden.

$$R_1 = k_{\infty} \exp(-E/RT) c \quad \text{bzw.} \quad R_2 = k_{\infty} \exp(-E/RT) c^2 \quad (A 06)$$

Mit den Ansätzen

$$T = T_0 + T_1 \cos \omega t \quad \text{und} \quad c = c_0 + c_1 \cos \omega t + c_2 \sin \omega t \quad (A 07)$$

wird der nichtlineare Term der Reaktion zweiter Ordnung wie folgt teillinearisiert :

$$R(T, c) = k_{\infty} \exp(-E/RT_0) \exp[(E/RT_0^2) \cos \omega t] c^2 \quad (A 08)$$

Durch die Reihenentwicklung der exponentiellen Funktion nach Besselschen Funktionen und mit dem Ansatz (A 07) für die Konzentration ergibt sich :

$$R(T, c) = R_0 [w_{r0} + w_{r1} \cos \omega t + w_{r2} \sin \omega t] \quad (A 09)$$

Hierbei ist

$$R_o = k_{\infty} \exp(-E/RT_o)$$

$$w_{ro} = J_o \cdot (c_o^2 + \frac{c_1^2 + c_2^2}{2}) + 2J_1 \cdot c_o c_1 + J_2 \cdot \frac{c_1^2 - c_2^2}{2} \quad (A 10)$$

$$w_{r1} = J_o \cdot 2c_o c_1 + J_1 (2c_o^2 + \frac{3}{2} c_1^2 + \frac{1}{2} c_2^2) + J_2 \cdot 2c_o c_1 + J_3 \frac{c_1^2 - c_2^2}{2} \quad (A 11)$$

$$w_{r2} = J_o \cdot 2c_o c_2 + J_1 \cdot c_1 c_2 - J_2 \cdot 2c_o c_2 - J_3 \cdot c_1 c_2 \quad (A 12)$$

Die Besselschen Funktionen sind durch (4.50) gegeben.
Für eine Reaktion erster Ordnung erhält man :

$$w_{ro} = J_o c_o + J_1 c_1 \quad (A 13)$$

$$w_{r1} = J_o c_1 + 2J_1 c_o + J_2 c_1 \quad (A 14)$$

$$w_{r2} = (J_o - J_2) c_2 \quad (A 15)$$

Substituiert man die harmonischen Ansätze (A 07) und den Reaktionsterm $R(T, c)$ (A 09) in die Bilanzgleichungen (A 01) und (A 02), so ergeben sich die folgenden Gleichungen :

$$\begin{aligned} -\omega(c_1 \sin \omega t - c_2 \cos \omega t) &= -v \left(\frac{\partial c_o}{\partial z} + \frac{\partial c_1}{\partial z} \cos \omega t + \frac{\partial c_2}{\partial z} \sin \omega t \right) + \\ &+ D \left(\frac{\partial^2 c_o}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 c_1}{\partial z^2} \cos \omega t + \frac{\partial^2 c_2}{\partial z^2} \sin \omega t \right) + R_o (w_{ro} + w_{r1} \cos \omega t + w_{r2} \sin \omega t) \\ -\omega T_1 \sin \omega t &= -v \left(\frac{\partial T_o}{\partial z} + \frac{\partial T_1}{\partial z} \cos \omega t \right) + \frac{\lambda}{\rho c_p} \left(\frac{\partial^2 T_o}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 T_1}{\partial z^2} \cos \omega t \right) - \\ &- \frac{\Delta H}{\rho c_p} R_o (w_{ro} + w_{r1} \cos \omega t + w_{r2} \sin \omega t) \end{aligned}$$

Aus den aufgeführten zwei Gleichungen ergeben sich durch Koeffizientenvergleich für die Amplituden der harmonischen Komponenten die folgenden gewöhnlichen Differentialgleichungen :

$$D \frac{d^2 c_0}{dz^2} - v \frac{dc_0}{dz} = R_0 w_{r0} \quad (A 16)$$

$$D \frac{d^2 c_1}{dz^2} - v \frac{dc_1}{dz} = R_0 w_{r1} + \omega c_2 \quad (A 17)$$

$$D \frac{d^2 c_2}{dz^2} - v \frac{dc_2}{dz} = R_0 w_{r2} + \omega c_1 \quad (A 18)$$

$$\frac{\lambda}{\rho c_P} \frac{d^2 T_0}{dz^2} - v \frac{dT_0}{dz} = - \frac{\Delta H}{\rho c_P} R_0 w_{r0} \quad (A 19)$$

$$\frac{\lambda}{\rho c_P} \frac{d^2 T_1}{dz^2} - v \frac{dT_1}{dz} = - \frac{\Delta H}{\rho c_P} R_0 w_{r1} \quad (A 20)$$

$$- \omega T_1 = - w_{r2} \frac{\Delta H}{\rho c_P} R_0 \quad (A 21)$$

Am Eingang und Ausgang des Reaktors sollen die Danckwertischen Randbedingungen verwendet werden :

$$\frac{D}{v} \frac{dc_0}{dz} (0+) = c_0(0-) - c_0(0+) \quad (A 22)$$

$$\frac{D}{v} \frac{dc_1}{dz} (0+) = c_1(0+) = 0$$

$$\frac{D}{v} \frac{dc_2}{dz} (0+) = c_2(0+) = 0$$

$$\frac{dc_0}{dz} (L-) = 0 \quad \frac{dc_1}{dz} (L-) = 0 \quad \frac{dc_2}{dz} (L-) = 0 \quad (A 23)$$

Für die Energiebilanz werden die folgenden Randbedingungen verwendet :

$$T_0(0+) = T_0(0-) \quad \frac{dT_0}{dz} (0+) = 0 \quad (A 24)$$

$$T_1(0+) = 0 \quad \frac{dT_1}{dz} (0+) = 0$$

$$\begin{aligned} T_0(L+) &= T_0(L-) & \frac{dT_0}{dz}(L-) &= 0 \\ T_1(L+) &= T_1(L-) & \frac{dT_1}{dz}(L-) &= 0 \end{aligned} \quad (A 25)$$

Die Existenz des Grenzzyklus verlangt von der Lösung des Gleichungssystems die Erfüllung der folgenden Bedingungen :

$$c_0(z) > 0, \quad c_1(z) > 0, \quad c_2(z) > 0, \quad T_0(z) > 0, \quad T_1(z) > 0 \quad (A 26)$$

$$\text{Im } c_0(z) = \text{Im } c_1(z) = \text{Im } c_2(z) = \text{Im } T_0(z) = \text{Im } T_1(z) \equiv 0 \quad (A 27)$$

Auf Grund der näheren Untersuchung des Gleichungssystems (A 16 - A 21) können die folgenden für die Praxis wertvollen Feststellungen getroffen werden :

1. In dem Rohrreaktor tritt kein Grenzzyklus unabhängig von dem Vorhandensein der Diffusion auf, wenn die chemische Reaktion endotherm ist.
2. Im Falle einer exothermen Reaktion kann eine notwendige Bedingung für die Existenz des Grenzzyklus abgeleitet werden :

$$w_{r2} < 0$$

Diese Bedingung wird für die Reaktion erster Ordnung (A 13) bis (A 15) durch die folgende Ungleichung angegeben :

$$\sqrt{18 - 2\sqrt{57}} < \frac{E}{R} \frac{T_1}{T_0^2} < \sqrt{18 + 2\sqrt{57}}$$

3. Der isotherme Rohrreaktor kann keinen Grenzzyklus besitzen.
4. Es kann kein Grenzzyklus mit konstanten Amplituden der harmonischen Komponenten auftreten.
5. In einem idealen Strömungsrohr kann auf Grund der Zeitsynchronität des chemischen Umsatzes und der Wärmeentwicklung kein Grenzzyklus auftreten.

Eine Aussage über die Existenz der Lösung des Gleichungssystems (A 16) - (A 21) kann nicht analytisch getroffen werden. Eine Lösung ist nur für konkrete Zahlenwerte von Fall zu Fall möglich. Gegenwärtig wird eine digitale Lösung nach der "Progonki"-Methode/M.G.Slinjko: Modelirovanje chimitscheskich reaktorow ; Novosibirsk 1968/ vorbereitet.

Es soll im folgenden die Bedingung für die Existenz eines Grenzyklus mit ortsabhängiger Frequenz in dem schon oben betrachteten Rohrreaktor untersucht werden. Das Problem ist von Volter/72/ an Hand einer Versuchsanlage behandelt worden. Seine Ergebnisse, die auf das Auftreten von Grenzyklen mit ortsabhängiger Frequenz hinweisen, sind in mehreren Beiträgen zur Diskussion gestellt worden. Es wurde gezeigt, daß in dem Rohrreaktor mit Pfropfenströmung kein Grenzyklus entstehen kann, jedoch blieb die Frage offen, ob die Existenz von ortsabhängigen Grenzyklen möglich ist.

Um diese Frage beantworten zu können, verwendet man wieder die harmonischen Ansätze (A 07) mit der Annahme

$$\omega = \omega(z) \quad (A 28)$$

für die Bilanzgleichungen (A 01) und (A 02).

Bildet man die Differentialquotienten

$$\frac{dc}{dz}, \frac{d^2c}{dz^2}, \frac{dT}{dz}, \frac{dT}{dz^2}$$

unter der Beachtung, daß die Frequenz ortsabhängig ist, so ergeben sich nach dem Koeffizientenvergleich die folgenden gewöhnlichen Differentialgleichungen:

$$D \frac{d^2c_0}{dz^2} - v \frac{dc_0}{dz} = R_0 w_{r0}$$

$$D \left[\frac{d^2c_1}{dz^2} - c_1 t^2 \left(\frac{d\omega}{dz} \right)^2 + 2t \frac{dc_2}{dz} \cdot \frac{d\omega}{dz} + c_2 t \frac{d^2\omega}{dz^2} \right] - v \left[\frac{dc_1}{dz} + c_2 t \frac{d\omega}{dz} \right] =$$

$$= w_{r1} R_0 + c_2 \omega$$

$$\bar{D} \left[\frac{d^2c_2}{dz^2} - c_2 t^2 \left(\frac{d\omega}{dz} \right)^2 - 2t \frac{dc_1}{dz} \cdot \frac{d\omega}{dz} - c_1 t \frac{d^2\omega}{dz^2} \right] - v \left[\frac{dc_2}{dz} - c_1 t \frac{d\omega}{dz} \right] =$$

$$= w_{r2} R_0 - c_1 \omega$$

$$\frac{\lambda}{\rho c_P} \frac{d^2T_0}{dz^2} - v \frac{dT_0}{dz} = - \frac{\Delta H}{\rho c_P} w_{r0} R_0$$

$$\frac{\lambda}{\rho c_P} \frac{d^2T_1}{dz^2} - v \frac{dT_1}{dz} = - \frac{\Delta H}{\rho c_P} w_{r1} R_0$$

$$-T_1 \omega = v T_1 t \frac{d\omega}{dz} - \frac{\lambda t}{\rho c_P} \frac{d^2 \omega}{dz^2} T_1 + 2 \frac{dT_1}{dz} \frac{d\omega}{dz} - \frac{\Delta H}{\rho c_P} w r_2 R_0$$

Aus dem erhaltenen nichtlinearen Differentialgleichungssystem kann die ortsabhängige Frequenz der Grenzschiwingung ermittelt werden, wenn eine Lösung existiert. Ist eine Lösung vorhanden, beweist dies noch nicht die Existenz des Grenzyklus. Bei der Ableitung des Gleichungssystems wurde vorausgesetzt, daß sich das System im stationären Zustand befindet. Hieraus folgt, daß

$$\frac{\partial c_0}{\partial t} = \frac{\partial c_1}{\partial t} = \frac{\partial c_2}{\partial t} \equiv 0, \quad \frac{\partial T_0}{\partial t} = \frac{\partial T_1}{\partial t} \equiv 0 \quad \text{und} \quad \frac{\partial \omega}{\partial t} = 0$$

sind, d.h. diese Größen müssen zeitunabhängig sein.

Dadurch, daß das Gleichungssystem die Zeit auch als Parameter beinhaltet, wird die Lösung ebenfalls zeitabhängig sein. Diese Tatsache widerspricht der Annahme des stationären Zustandes. Daraus folgt, daß das System keine periodische Lösung mit ortsabhängiger Frequenz besitzt.

Dies hat die wichtige theoretische und praktische Bedeutung, daß in dem Rohrreaktor im einfachsten sowie im kompliziertesten Modell kein Grenzyklus mit ortsveränderlicher Frequenz auftreten kann.

Literaturverzeichnis

- /1/ Haase, R.
Thermodynamik der irreversiblen Prozesse
Dr. Dietrich Steinkopf-Verlag 1963
- /2/ Benedek, P., Antal, L.
Grundlagen des Chemieingenieurwesens
VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie 1965
- /3/ Weizel, W.
Lehrbuch der theoretischen Physik
Springer-Verlag 1958
- /4/ Kattanek, S., Roebel, H.
Einige Differentialgleichungen zur Berechnung verfahrens-
technischer Anlagen
Chem. Techn. 17 (1965) 513
- /5/ Damköhler, G.
Einflüsse der Strömung, Diffusion und des Wärmeüber-
ganges auf die Leistung von Reaktionsöfen
Ztschr. Elektrochem. 42 (1936) 846
- /6/ Adolphi, G.
Lehrbuch der chemischen Verfahrenstechnik
VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie 1967
- /7/ Kamke, E.
Differentialgleichungen, Lösungsmethoden und Lösungen
Akademische Verlagsgesellschaft Leipzig 1967
- /8/ Gilles, E.D.
Die chemischen Reaktoren als Regelstrecke und ihre
Dynamik
Regelungstechnik 13 (1965) 361, 493
- /9/ Gilles, E.D.
Das dynamische Verhalten und die Regelung chemischer
Rohrreaktoren
Dissertation D 17, TH Darmstadt 1963
- /10/ Hechler, G.
Untersuchung über das dynamische Verhalten von
Rohrreaktoren
Dissertation 1968 B, TH Darmstadt 1962

- /11/ Frank-Kamenetzki, D.A., Salnikov, S.E.
Stoff- und Wärmeübertragung in der chemischen Kinetik
Springer-Verlag Berlin 1959
- /12/ Gantmacher, F.R.
Matrizenrechnung
VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften 1965
- /13/ Simonyi, K.
Elméleti villamoságtan
Tankönyvkiadó, Budapest 1960
- /14/ Simonyi, K.
Villamoságtan I
Akadémiai Kiadó, Budapest 1954
- /15/ Dankwerts, P.V.
Continuous flow systems
Chem. Engn. Sci. 2 (1953) 1
- /16/ Wehner, J.F., Wilhelm, R.H.
Boundary conditions of flow reactor
Chem. Engn. Sci. 6 (1956) 89
- /17/ Van Cauwenberghe, A.R.
Further note on Dankwerts boundary conditions for
flow reactors
Chem. Engn. Sci. 21 (1966) 203
- /18/ Bischoff, K.E.
A note on boundary conditions for flow reactors
Chem. Engn. Sci. 16 (1961) 131
- /19/ Gilles, E.D., Zeitz, M.
Modales Simulationsverfahren für Systeme mit örtlich
verteilten Parametern
Regelungstechnik 17 (1969) 204
- /20/ Gilles, E.D.
Die Stabilität von Rohrreaktoren
Chem. Engn. Sci. 22 (1967) 745
- /21/ Gupalo, YU.P., Ryazantsev, YU.S.
On the stability of the steady-state conditions in a
tubular reactor with axial heat and mass transfer
Chem. Engn. Sci. 24 (1969) 1441

- /22/ Coste, J., Aris, R., Amundson, N.R.
Tubular reactor sensitivity
A.I.Ch.E. Journal 7 (1961) 124
- /23/ Van Heerden, C.
The character of the stationary state of exothermic processes
Chem. Engn. Sci. 8 (1958) 133
- /24/ Luss, D., Amundson, N.R.
Uniqueness of steady state solutions for chemical reaction occurring in a catalyst particle or in a tubular reactor with axial diffusion
Chem. Engn. Sci. 22 (1967) 253
- /25/ Bilous, O., Amundson, N.R.
Chemical reactor stability and sensitivity
A.I.Ch.E. Journal 2 (1956) 117
- /26/ Marek, M., Hlaváček, V.
Axialer Stoff- und Wärmetransport im adiabatischen Rohrreaktor - I. Gleichungen und Lösungsmethoden
Chem. Engn. Sci. 21 (1966) 493
- /27/ Mecklenburgh, I.C., Hartland, S.
Design of reactors with backmixing - I
Chem. Engn. Sci. 23 (1968) 57
- /28/ Raymond, L.R., Amundson, N.R.
Some observations on tubular reactor stability
The Can. Journal of Chem. Engn. 42 (1964) 173
- /29/ Adler, J., Vortmeyer, D.
The effect of axial diffusion processes on the optimum yield of tubular reactors - I
Chem. Engn. Sci. 18 (1963) 99
- /30/ Silge, M., Schmidt, R.
Beiträge zur Dynamik und Stabilität unregelter, homogener chemischer Reaktoren
Dissertationsschrift 1969, TH für Chemie Leuna-Merseburg
- /31/ Smirnov, W.I.
Lehrgang der höheren Mathematik, Band 2, 4
VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften Berlin 1968

- /32/ Hlaváček, V., Marek, M.
Axialer Stoff- und Wärmetransport im adiabatischen
Rohrreaktor - II
Chem. Engn. Sci. 21 (1966) 501
- /33/ Horn, F.
Zur Berechnung von adiabatischen Abschnittsreaktoren - I
Zeitschrift für Elektrochem. 65 (1961) 295
- /34/ Faltin, H.
Technische Wärmelehre
Akademie-Verlag 1964
- /35/ Mecklenburgh, I.C., Hartland, S.
Design of reactors with backmixing - II
Chem. Engn. Sci. 23 (1968) 67
- /36/ Luss, D.
Sufficient conditions for uniqueness of the steady state
solutions in distributed parameter systems
Chem. Engn. Sci. 23 (1968) 1249
- /37/ Gavalas, G.R.
On the steady states of distributed parameter systems
with chemical reactions, heat, and mass transfer
Chem. Engn. Sci. 21 (1966) 477
- /38/ Blodgett, R.E.
Stability conditions for a class of distributed
parameter systems
Journal of Basic Engn. 1966, 475
- /39/ Coste, J., Rudd, D., Amundson, N.R.
Tubular reactor stability
Can. J. Chem. Engn. 39 (1961) 149
- /40/ Adler, I., Vortmyer, D.
The effect of axial diffusion processes on the optimum
yield of tubular reactors - II
Chem. Engn. Sci. 19 (1964) 413
- /41/ Mecklenburgh, I.C., Hartland, S.
Design of reactors with backmixing - III
Chem. Engn. Sci. 23 (1968) 81

- /42/ Mc. Ginnes, P.H.
Numerical solutions of boundary value nonlinear
ordinary differential equations
Chem. Engn. Prog. Symp. Ser. 64 (1965) 2
- /43/ Shean-Lin Liu
Numerical solutions of two-point boundary value pro-
blems in simultaneous second-order nonlinear ordinary
differential equations
Chem. Engn. Sci. 22 (1967) 871
- /44/ Koppel, L.B.
Dynamics of a class of nonlinear, distributed-parameter,
chemical reactors
Ind. Engn. Chem. Fund. 4 (1965) 269
- /45/ Wissler, E.H.
On the asymptotic behavior of a tubular reactor in the
limit of small axial diffusivity
Chem. Engn. Sci. 24 (1969) 829
- /46/ Luss, D.J., Lee, J.C.M.
On the global stability in distributed parameter systems
Chem. Engn. Sci. 23 (1968) 1237
- /47/ Neumann, P.
Methoden zur Simulation chemischer Rohrreaktoren
msr 13 (1970) 88
- /48/ Amundson, N.R.
Some further observations on tubular reactor stability
Can. J. Chem. Engn. 45 (1967) 341
- /49/ Luss, D., Amundson, N.R.
Some general observations on tubular reactor stability
Can. J. Chem. Engn. 43 (1965) 49
- /50/ Shean-Lin Liu, Amundson, N.R.
Stability of adiabatic packed bed reactors.
Ind. Engn. Chem. Fund. 1 (1962) 200
- /51/ Shean-Lin Liu, Aris, R., Amundson, N.R.
Stability of nonadiabatic packed bed reactors
Ind. Engn. Chem. Fund. 2 (1963) 12

- /52/ Leder, F., Butt, J.B.
The dynamic behavior of a fixed-bed catalytic reactor
A.I.Ch.E. Journal 12 (1966) 1057
- /53/ Luss, D., Amundson, N.R.
Performance and stability of countercurrent two-phase
extractive tubular reactors
Ind. Engn. Chem. Fund. 6 (1966) 436
- /54/ Wicke, E., Padberg, G., Arens, H.
Thermische Instabilitäten bei exothermen katalytischen
Gasreaktionen in adiabatischer Kontaktschicht,
IV. Europäisches Symposium für chemische Reaktions-
technik Brüssel
- /55/ Dee, E.S.
Quasi-linearization, nonlinear boundary value problems
and optimization
Chem. Engn. Sci. 21 (1966) 183
- /56/ Amundson, N.R., Raymond, L.R.
Stability in distributed parameter systems
A.I.Ch.E. Journal 11 (1965) 339
- /57/ Weisz, P.B., Hicks, J.S.
The behaviour of porous catalyst particles in view of
internal mass and heat diffusion effects
Chem. Engn. Sci. 17 (1962) 265
- /58/ Shean-Lin Liu, Amundson, N.R.
Stability of adiabatic packed-bed reactors
Ind. Engn. Chem. Fund. 3 (1963) 183
- /59/ Lee, E.S.
A generalized Newton-Raphson method for nonlinear partial
differential equations-packed-bed reactors with axial mixing
Chem. Engn. Sci. 21 (1966) 143
- /60/ Hlaváček, M., Marek, M., Kubiček, M.
Modelling of chemical reactors - X
Chem. Engn. Sci. 23 (1968) 1083
- /61/ Wei, J.
The stability of a reaction with intra-particle diffusion
of mass and heat
Chem. Engn. Sci. 20 (1965) 729

- /62/ Froment, G.F.
Fixed bed catalytic reactors
Ind. Engn. Chem. 59 (1967) No.2 18
- /63/ Mc Guire, M.L., Lapidus, L.
On the stability of a detailed packed-bed reactor
A.I.Ch.E. Journal 11 (1965) 85
- /64/ Froment, G.F.
Design of fixed-bed catalytic reactors based on effective transport models
Chem. Engn. Sci. 17 (1962) 849
- /65/ Crider, J.E., Foss, A.S.
Effective wall heat transfer coefficients and thermal resistances in mathematical models of packed beds
A.I.Ch.E. Journal 11 (1965) 1012
- /66/ Hawthorn, R.D., Ackerman, G.H., Nixon, A.C.
A mathematical model of a packed-bed heat-exchanger reactor for dehydrogenation of methylcyclohexane
A.I.Ch.E. Journal 14 (1968) 69
- /67/ Richarz, W., Sgarlata Lattmann, M.A.
Zur Dimensionierung katalytischer Festbetteaktoren
IV. Europäisches Symposium für chemische Reaktions-technik Brüssel
- /68/ Schuchmann, H.
Digitale Berechnung des dynamischen Verhaltens chemischer Rohrreaktoren
Chemie-Ing. Techn. 41 (1969) 868
- /69/ Deans, H., Lapidus, L.
A computational model for predicting and correlating the behavior of fixed-bed reactors
A.I.Ch.E. Journal 6 (1960) 656
- /70/ Deisler, P.F., Wilhelm, R.H.
Diffusion in beds of porous solids
Ind. Engn. Chem. 45 (1953) 1219
- /71/ Gilles, E.D., Lübeck, B., Zeitz, M.
Modelle und Simulation katalytischer Festbetteaktoren
Wiss.Ztschr. der TH für Chemie "Carl Schorlemmer" 11(1969) 457

- /72/ Volter, B.V.
Study of industrial production of polyethylene under pressures, and of the automatic control of the process
I.F.A.C. Second Congress, Basle 1963. Applications and components S.290 -
- /73/ Andronow, A.A., Leontowitsch, E.A., Gordon, I.I., Majer, A.G.
Katschestwennaja Teoria dinamitscheskich System
Izd. Nauka 1966 Moskwa
- /74/ Schilson, R.E., Amundson, N.R.
Intraparticle diffusion and conduction in porous catalysts I, II
Chem. Engn. Sci. 13 (1964) 226
- /75/ Simonyi, E.
Investigations on the stability of tubular reactors
Periodica Polytechnica. Chem. Engn. 10 (1966) 357
- /76/ Andronow, A.A., Witt, A.A., Chaikin, S.E.
Theorie der Schwingungen Bd. I, II
Akademie-Verlag Berlin 1965
- /77/ Macfarlane, A.G.I.
Analyse technischer Systeme
Bibliographisches Institut. Mannheim 1964
- /78/ Hsu, J.S., Meyer, A.U.
Modern control principles and applications
Mc Graw-Hill Book Co. 1968
- /79/ Fenyő, S., Frey, T.
Moderne mathematische Methoden in der Technik Bd. I
Birkhäuser-Verlag, Basel 1967
- /80/ Bieberbach, L.
Theorie der gewöhnlichen Differentialgleichungen
Springer-Verlag Berlin 1961
- /81/ Hahn, W.
Stability of motion
Springer-Verlag Berlin 1967
- /82/ Gurel, O., Lapidus, L.
Liapunov stability analysis of systems with limit cycles
Chem. Engn. Symp. Ser. 61 (1965) 78

- /83/ Aris, R., Amundson, N.R.
An analysis of chemical reactor stability and control - II
Chem. Engn. Sci. 7 (1958) 132
- /84/ Schmitz, R.A., Amundson, N.R.
An analysis of chemical reactor stability and control - Va
Chem. Engn. Sci. 18 (1963) 265
- /85/ Schmitz, R.A., Amundson, N.R.
An analysis of chemical reactor stability and control - Vb
Chem. Engn. Sci. 18 (1963) 391
- /86/ Schmitz, R.A., Amundson, N.R.
An analysis of chemical reactor stability and control - VI
Chem. Engn. Sci. 18 (1963) 415
- /87/ Douglas, J.M., Rippin, D.W.T.
Unsteady state process operation
Chem. Engn. Sci. 21 (1966) 305
- /88/ Grebentscha, M.K., Nowosjelow, S.I.
Kurs matematitscheskowo analiza
Utschpedgis, Moskwa 1957

Der Verfasser dieser Arbeit
dankt den Herren

Prof. Dr. Ing. G. C. Brack

und

Dr. Ing. L. Fleischer

für die ständige Unterstützung und
die wertvollen Hinweise bei der
Anfertigung der Arbeit.